



Análise e caracterização de tintas de instrumentos manuais de escrita por cromatografia de camada fina de alta resolução

João Nuno Parracho Fazenda dos Reis

Mestrado em Química Tecnológica

Dissertação orientada por:
Prof. Doutora Maria José Lourenço
Mestre Ana Cristina Assis

Resumo

Descreve-se a análise e caracterização de 167 tintas de instrumentos de escrita manual de 18 marcas diferentes, utilizando como técnica analítica a cromatografia de camada fina de alta resolução (HPTLC). A metodologia de análise foi validada no que respeita à aplicabilidade, robustez, limite de deteção, repetibilidade e reprodutibilidade em termos de precisão intermédia e entre operadores. Apresenta-se, ainda, a metodologia para a construção de uma base de dados digital dos resultados obtidos. Foram recolhidas amostras de tintas azuis e pretas de esferográficas, canetas de ponta de feltro, canetas *rollerball*, canetas de gel e canetas de tinta permanente com recurso a solventes apropriados. Como fase estacionária utilizaram-se placas de HPTLC de sílica gel 60 sem indicador fluorescente e como fase móvel acetato de etilo, etanol e H₂O. Fez-se a recolha digital de imagem para criação de uma base de dados de perfis de eluição dos diversos instrumentos manuais de escrita.

A técnica analítica escolhida permitiu a separação da tinta nos seus diversos componentes e foi realizado um estudo de reprodutibilidade e repetibilidade para cada tipo de instrumento. A base de dados terá, assim, um desvio padrão relativo inferior a 3%.

A relevância e vantagem associadas à base de dados digital consiste na preservação da cor inicial do resultado, uma vez que a HPTLC como método de comparação e de distinção por cor, ao longo do tempo, não é rigoroso.

Foi ainda efetuado um estudo de comparação de eluições utilizando placas de HPTLC diferentes, de modo a comparar as placas utilizadas com outras disponíveis no mercado. Das placas testadas, uma exibiu boa resolução com separação de componentes.

Palavras-chave:

Instrumentos manuais de escrita, HPTLC, tinta de escrita, validação de método

Abstract

Analysis and characterization of 167 handwriting instruments' inks from 18 different brands are described, using as analytical technique high performance thin-layer chromatography (HPTLC). The analysis methodology was validated in terms of applicability, hardness, detection limit, repeatability and reproducibility in terms of precision and between operators. It is also presented the methodology for the construction of a digital database with the results obtained. Blue and black ink samples were collected from ballpoint, fiber-tip, rollerball, gel ink and fountain pens with proper solvents. Silica-gel 60, UV indicator free, HPTLC plates were used as stationary phase and ethyl acetate, ethanol and H₂O as mobile phase. Digital images were collected to create a profile database of the several handwriting instruments' inks.

The chosen analytical technique allows to separate the ink in its different components, and a repeatability and reproducibility study was made for each type instrument's ink. The built database has, as such, a relative standard deviation lower than 3%.

The relevance and advantage associated with this digital database lies in the preservation of the elution initial color, since HPTLC, as a long term comparing and color distinction method is not rigorous.

Furthermore, it was also done an elution comparing study using different HPTLC plates, in order to compare the ones used with others available in the market. Of the tested plates, one exhibited better resolution with component separation.

Keywords: handwriting instruments, HPTLC, writing ink, method validation

Índice

Resumo.....	i
Abstract	v
Índice de tabelas	viii
Índice de gráficos	ix
Glossário.....	x
1 Introdução.....	1
2 Instrumentos manuais de escrita.....	5
3 Análise de tinta de escrita.....	7
3.1 Estado da Arte	9
4 Materiais e métodos.....	10
4.1 Recolha de amostra	10
4.2 Análise cromatográfica.....	11
4.3 Registo de resultados/captação de imagem	11
5 Resultados	12
5.1 Análise e caracterização de tintas de instrumentos manuais de escrita	12
5.2 Esferográficas	15
5.2.1 Esferográficas azuis.....	15
5.2.2 Esferográficas pretas	18
5.3 Canetas de tinta líquida	22
5.3.1 Canetas gel e <i>rollerball</i>	22
5.3.2 Canetas de ponta de feltro azuis	24
5.3.3 Canetas de ponta de feltro pretas.....	26
5.3.4 Canetas de tinta permanente.....	27
5.4 Agrupamento de resultados	31
5.5 Estudo comparativo de placas cromatográficas	32
5.6 Construção de base de dados de consulta.....	34
6 Dificuldades experimentais	36
7 Fatores ambientais e económicos associados	37
8 Conclusão e trabalhos futuros	40
9 Referências bibliográficas	41
ANEXOS.....	42

Índice de tabelas

Tabela 2.1 – Ano de introdução ao mercado de alguns instrumentos manuais de escrita. ⁽¹⁾	6
Tabela 4.1 – Informação físico-química e de fabricante dos corantes utilizados.	10
Tabela 4.2 – Divisão dos instrumentos de escrita utilizados consoante o seu tipo.	11
Tabela 5.1 – Divisão dos instrumentos manuais de escrita nas suas categorias e informação sobre solventes de extração e fase móvel.	13
Tabela 5.2 – Valores referentes aos ensaios de validação para as esferográficas azuis	15
Tabela 5.3 - Valores de Rf para as esferográficas azuis de referência interna BB1 a BB32	15
Tabela 5.4 - Valores de Rf para as esferográficas azuis de referência interna BB33 a BB50	16
Tabela 5.5 - Valores de Rf para as esferográficas azuis de referência interna BB51 a BB116	16
Tabela 5.6 - Valores de Rf para as esferográficas azuis de referência interna BB121 a BB166	16
Tabela 5.7 – Valores de Rf para tintas de esferográfica recolhidas em função das datas	17
Tabela 5.8 – Valores referentes aos ensaios de validação para as esferográficas pretas	18
Tabela 5.9 – Valores de Rf para as esferográficas pretas de referência interna BK1 a BK31	19
Tabela 5.10 – Valores de Rf para as esferográficas pretas de referência interna BK32 a BK44	19
Tabela 5.11 – Valores de Rf para as esferográficas pretas de referência interna BK45 a BK106	20
Tabela 5.12 – Valores de Rf para as esferográficas pretas de referência interna BK111 a BK161	20
Tabela 5.13 – Valores de Rf para as esferográficas pretas de referência interna BK166 a BK176	21
Tabela 5.14 – Resultados referentes ao teste de mancha: X – Não foi verificada extração; V – Foi verificada extração; NT - não testado	24
Tabela 5.15 – Resultados referentes ao teste de extração com solventes singulares: X – Não foi verificada extração; V – Foi verificada extração; NT - não testado	24
Tabela 5.16 - Resultados referentes ao teste de extração com mistura de solventes: X – Não foi verificada extração; V – Foi verificada extração; NT - não testado	24
Tabela 5.17 - Valores referentes aos ensaios de validação para as canetas de feltro azuis	25
Tabela 5.18 - Valores referentes aos ensaios de validação para as canetas de feltro pretas	26
Tabela 5.19 - Valores de Rf para as canetas de feltro azuis de referência interna FB1 a FB16 e pretas de FK1 a FK11	26
Tabela 5.20 – Valores de Rf para a zona de eluição de baixa distinção das canetas de feltro pretas FK6 e FK8	27
Tabela 5.21 - Valores referentes aos ensaios de validação para as canetas de tinta permanente	30
Tabela 5.22 -- Valores de Rf para as canetas de tinta permanente azuis de referência interna FOB1 e FOB5 e pretas de FOK1 a FOK30.	30
Tabela 5.23 – Valores de Rf para a zona de eluição de baixa distinção da caneta de tinta permanente pretas FOK25	31
Tabela 5.24 - Resultados de comparação preliminar de placas cromatográficas utilizando programa informático	35
Tabela 7.1 - Estimativa para os gastos fixos relacionados com o trabalho experimental	37
Tabela 7.2 - Estimativa para os gastos fixos relacionados com o trabalho experimental	38

Índice de gráficos

Figura 1.1 – Organograma da Polícia Judiciária. ⁽⁶⁾	3
Figura 1.2 – Organograma do Laboratório da Polícia Científica baseado na descrição em vigor na legislação.	3
Figura 2.1 - Representação de cada tipo de instrumento manual de escrita e detalhe da sua ponta (da esquerda para a direita) - esferográfica, caneta de gel, caneta <i>rollerball</i> , caneta de ponta de feltro, caneta de tinta permanente.	5
Figura 3.1 - Esquema representativo de um ensaio por TLC por adsorção de uma amostra com 3 componentes com diferentes valores de R _f	8
Figura 5.1 – Eluições dos 12 corantes utilizados.	12
Figura 5.2 – Comportamento de diversas eluições de mistura de azul-de-metileno trihidratado com violeta de metilo 2B ao longo de uma placa cromatográfica.	12
Figura 5.3 – Imagem exemplificativa do resultado da análise de limite de deteção para as esferográficas azuis. (imagem escurecida para facilitar visualização)	14
Figura 5.4 – Imagem exemplificativa da disposição das amostras para a análise da repetibilidade para as esferográficas azuis	14
Figura 5.5 – Comparação de imagem recolhida de uma placa cromatográfica exposta a radiação UV com realce à banda proveniente de um composto do papel (esquerda) e imagem em condições naturais (direita).	18
Figura 5.6 – Eluição de extrato de canetas de gel e <i>rollerball</i> azuis após extração com DMF	22
Figura 5.7 - Eluição de extrato de canetas de gel e <i>rollerball</i> azuis e pretas após extração com DMF	22
Figura 5.8 - Registo da eluição das canetas de gel e <i>rollerball</i> azuis no ensaio de limite de deteção, quando expostas a radiação infravermelha sob o efeito de filtros.	23
Figura 5.9 – Registo da eluição das canetas de gel e <i>rollerball</i> azuis no ensaio de limite de deteção, quando expostas a radiação UV a 365nm.	23
Figura 5.10 – Teste inicial de eluição para as tintas de canetas de tinta permanente.	28
Figura 5.11 – Exposição do teste inicial de eluição para as tintas de canetas de tinta permanente a radiação UV a comprimento de onda de 365nm.	28
Figura 5.12 – Teste de eluição a tintas de canetas de tinta permanente com fase móvel alternativa. ...	29
Figura 5.13 – Efeito da presença de irregularidade no valor de R _f de um corante adicionado. (figura escurecida para melhor percepção de cor).....	29
Figura 5.14 – Eluições de tintas de diversos instrumentos manuais de escrita numa placa Nano-SIL-20™	32
Figura 5.15 - Eluições de tintas de diversos instrumentos manuais de escrita numa placa Nano-SIL-20 UV254™	32
Figura 5.16 - Eluições de tintas de diversos instrumentos manuais de escrita numa placa Nano-DURASIL™	33
Figura 5.17 - Eluições de tintas de diversos instrumentos manuais de escrita numa placa Nano-ADAMANT™	33
Figura 5.18 - Eluições de tintas de diversos instrumentos manuais de escrita numa placa Nano-ADAMANT UV254™	33
Figura 5.19 - Efeito da exposição a radiação UV a 254nm em placas com e sem indicador fluorescente	34
Figura 6.1 - Detalhe da fragilidade da placa cromatográfica após eluição.....	36

Glossário

HPTLC – High performance thin-layer chromatography, em português - cromatografia de camada fina de alta resolução

PIXE – Particle induced X-ray emission, em português - emissão de raios-X por indução de partículas

DRX – Difração de raios-X

UV - Ultravioleta

IR – Infrared, em português - Infravermelho

FTIR – Fourier transform infrared spectroscopy, em português - espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

LPC-PJ – Laboratório da Polícia Científica da Polícia Judiciária

FCUL – Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

SEM – Scanning electron microscope, em português - microscopia eletrónica de varrimento

MS – Mass spectrometry, em português - espetrometria de massa

HPLC – High Performance liquid chromatography, em português - cromatografia líquida de alta resolução

GC – Gas chromatography, em português - cromatografia gasosa

TLC – Thin-layer chromatography, em português - cromatografia de camada fina

R_f – Retention factor, em português - fator de retenção

C.I. – Color index, em português – índice de cor

DMF - Dimetilformamida

THF - tetrahidrofurano

1 Introdução

A escrita utiliza símbolos para exprimir ideias. Esta é a base da comunicação do mundo de hoje e, também, a origem dos registos históricos. Sem a escrita a civilização não se teria formado, não teriam existido avanços científicos e não conseguiríamos ter o conforto, diário, baseado nas tecnologias desenvolvidas. Apesar da origem da escrita ser dúbia, pois não se consegue discernir bem quando as pinturas passaram a ser pictogramas, existiram diversos meios e diversos instrumentos, nos quais, e com os quais, se escrevia. Desde a gravação em pedras à tinta no papel, houve diversos registos.

Contudo, hoje em dia, o uso mais generalista é a escrita recorrendo a instrumentos para escrever em papel. Apesar de estarmos na era digital, e termos iniciado o processo de transferência da nossa informação para formato digital, a escrita manual ainda é muito abrangente, desde jornais a cartas. De entre os instrumentos mais usados, temos os instrumentos manuais de escrita e máquinas que facilitam a reprodução de conteúdos.

Os instrumentos manuais de escrita da atualidade são aqueles que se encontram, normalmente, em qualquer loja, como as esferográficas, os marcadores ou até as canetas de tinta permanente. Estes dividem-se, essencialmente, em dois grupos: as esferográficas, que usam tinta à base de óleo com corantes, e as canetas de tinta líquida, que usam tintas à base de água com corantes, pigmentos ou combinação de ambos.⁽¹⁾

As tintas usadas nestes diversos instrumentos são constituídas por duas partes: a *parte da cor* e a *parte do aglutinante*.⁽²⁾

Na *parte da cor* podem ser utilizados os seguintes constituintes:

- Pigmento – composto responsável pela cor. Os pigmentos são pós com cor, insolúveis no veículo que se utiliza na formulação da tinta. São utilizados finamente divididos e dispersos no veículo a utilizar para formular a tinta, formando uma pasta mais ou menos viscosa que, até mesmo quando aplicada em filmes muito finos, apresenta cor. Diz-se, normalmente, que o pigmento tem “corpo” e cor;
- Corantes - também responsáveis pela cor, são substâncias transparentes, solúveis e capazes de transmitir a sua cor a outra substância não corada, por inclusão, absorção ou através da formação de ligações químicas. Para ser aplicado deve ser convertido quase em pigmento, ou seja, liga-se quimicamente ou inclui-se o corante numa outra substância incolor inerte e, após mistura com o veículo, obtém-se uma pasta semelhante à obtida quando utilizado pigmento. Enquanto se diz que o pigmento possui “corpo” e cor, do corante diz-se que apenas possui cor.

Na *parte do aglutinante* podem ser usados três constituintes:

- Aglutinante – veículo não volátil onde é disperso o pigmento. Podem dividir-se, essencialmente, em duas categorias: os aglutinantes naturais, como o óleo, resinas naturais e ovo, e os aglutinantes sintéticos, como as resinas acrílicas;
- Aditivos – compostos adicionados de forma a proporcionar tintas com melhores características;
- Solvente – veículo volátil, ou seja, compostos químicos utilizados para dissolver o meio que, após aplicação da tinta, se evaporam.

Com a variedade de instrumentos manuais de escrita possível de obter a partir de variações na sua formulação, há necessidade de analisar estas tintas em determinadas situações, quer seja se a mesma

esferográfica foi utilizada para assinar dois documentos diferentes, como para tentar descobrir a idade de um escrito.

Para esse efeito, existem diversas técnicas de análise, que se podem dividir, essencialmente, em dois grupos: análises não destrutivas e análises destrutivas. Nas técnicas de análise não destrutivas temos, entre outras, a PIXE, DRX, e fotografia com recurso a filtros ultravioleta (UV) e infravermelho (IR). Estas técnicas analíticas permitem, sem danificar os documentos, obter diversos tipos de informação, consoante a técnica que se usa e o fim a que se destina a análise.^(3,4)

Já as técnicas analíticas destrutivas necessitam de uma recolha de amostra(s) para que se possa prosseguir com a análise. Neste grupo, temos, entre outras, as cromatografias, desde a cromatografia gasosa à cromatografia em camada fina, a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), e a espectroscopia de absorção atómica.⁽⁴⁾

Com o intuito de estudar tintas de instrumentos manuais de escrita foi realizado este trabalho experimental no Laboratório da Polícia Científica da Polícia Judiciária (LPC-PJ) em conjunto com a Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL), recorrendo à cromatografia de camada fina de alta resolução (HPTLC) validando a metodologia de análise. A validação foi efetuada no que respeita à aplicabilidade, robustez, limite de deteção, repetibilidade e reprodutibilidade em termos de precisão intermédia e entre operadores, e, também, com objetivo de criar uma base de dados com os dados obtidos.

“O LPC é uma unidade da Polícia Judiciária, de apoio à investigação criminal, goza de autonomia técnica e científica e desenvolve a sua atuação com independência, imparcialidade e integridade.”⁽⁵⁾

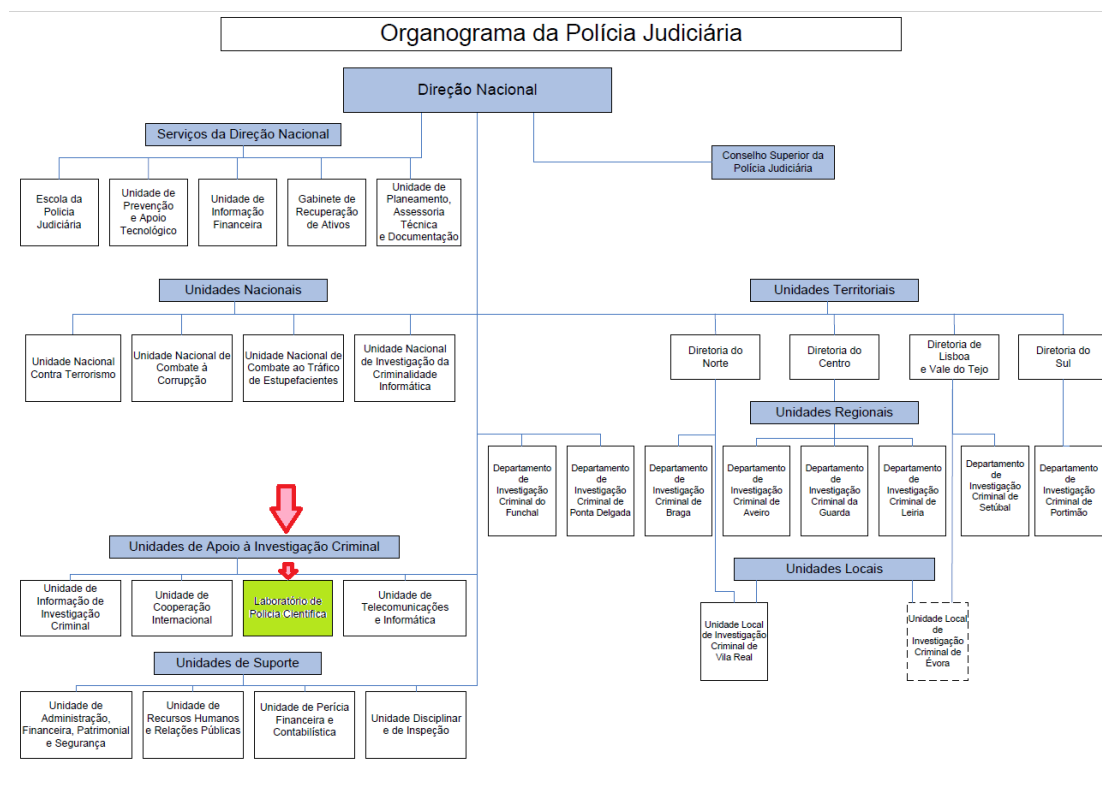


Figura 1.1 – Organograma da Polícia Judiciária.⁽⁶⁾

O trabalho experimental foi desenvolvido no laboratório do setor de físico-química do LPC-PJ.⁽⁵⁾

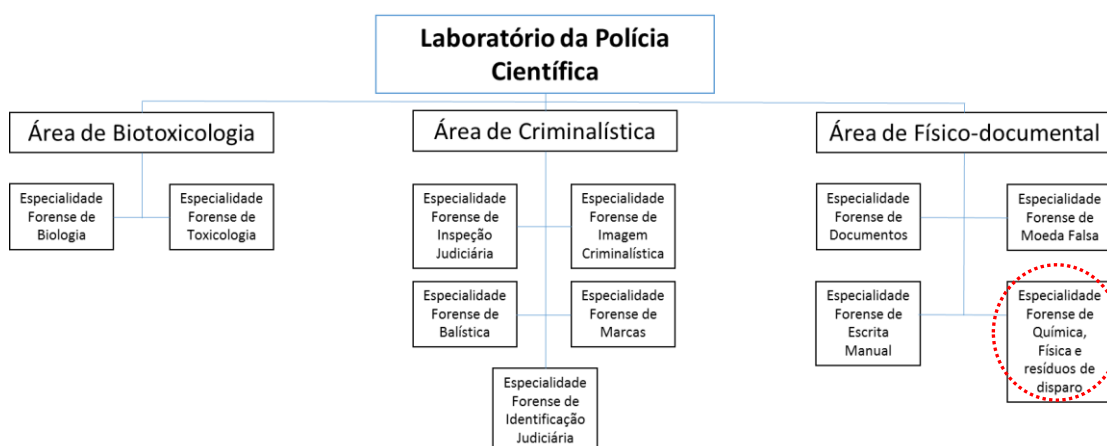


Figura 1.2 – Organograma do Laboratório da Polícia Científica baseado na descrição em vigor na legislação.

Assim, com este trabalho experimental e com a cooperação entre estas duas instituições poderá ser alcançada a validação do procedimento associado à HPTLC e às tintas de instrumentos manuais de escrita.

Esta dissertação está organizada em 9 capítulos. Neste primeiro capítulo faz-se uma breve introdução ao tema abordado no trabalho de investigação, faz-se o enquadramento do trabalho

experimental e a sua relação entre o LPC-PJ e a FCUL e descreve-se, sucintamente, como se encontra estruturada a dissertação.

Nos segundo e terceiro capítulos apresenta-se um breve enquadramento teórico sobre os instrumentos manuais de escrita e as técnicas analíticas relacionadas com a análise das tintas destes instrumentos, respetivamente.

No quarto capítulo, é referida a metodologia utilizada no decurso da investigação, da qual faz parte a recolha da amostra, a análise cromatográfica, o registo de resultados e captação de imagem.

A apresentação e discussão dos resultados são objeto do quinto capítulo, no qual se apresentam tabelas e figuras, consideradas pertinentes.

Algumas dificuldades encontradas no decorrer deste trabalho experimental estão descritas no capítulo sexto.

Os fatores ambientais e económicos são tidos em conta e descritos no capítulo sétimo.

No oitavo capítulo, encontram-se as principais conclusões obtidas do trabalho de investigação e perspetivas futuras.

Por fim, apresentam-se as referências bibliográficas, capítulo nono, e os anexos, que servem de suporte ao estudo.

2 Instrumentos manuais de escrita

Desde o aparecimento da necessidade de tinta de escrita, houve os mais variadíssimos tipos de materiais usados para o efeito como, por exemplo, a tinta da índia, uma tinta de origem mais antiga (cerca de 3000 a.C.) que, com algumas alterações, ainda é utilizada nos dias de hoje. Inicialmente feita com carvão animal ou carvão da queima de lâmpadas e cola animal, hoje em dia ainda segue o mesmo princípio, substituindo-se a cola animal por cola sintética e com alguns aditivos para melhorar a qualidade da tinta.

Como referido anteriormente, as tintas de instrumentos de escrita manual podem dividir-se em dois tipos: as tintas de esferográfica e as tintas líquidas. As tintas líquidas podem ser mais facilmente identificadas referindo-se ao tipo de caneta ao qual se destinam, as canetas de tinta de gel, canetas de tinta permanente (ou de tinteiro), canetas de ponta de feltro e canetas *rollerball*, como exemplificado na figura 2.1.



Figura 2.1 - Representação de cada tipo de instrumento manual de escrita e detalhe da sua ponta (da esquerda para a direita) - esferográfica, caneta de gel, caneta *rollerball*, caneta de ponta de feltro, caneta de tinta permanente.

Tabela 2.1 – Ano de introdução ao mercado de alguns instrumentos manuais de escrita. ⁽¹⁾

ANO	INSTRUMENTO DE ESCRITA
1945	Esferográfica
1963	Canetas ponta de feltro
1967	Canetas <i>Rollerball</i>
1970	Marcadores
1984	Canetas de gel

Consoante a aplicação a que se destina, cada tipo de tinta tem uma composição geral semelhante. Contudo, cada marca, desde o seu estabelecimento, tem uma formulação de tinta distinta, formulação essa que tem vindo a ser sujeita a alterações e melhorias ao longo do tempo:

- **Esferográfica** – as suas tintas podem ter uma percentagem de corante que pode atingir os 50% e, inicialmente, antes de 1950, eram tintas à base de óleo, como óleo de linhaça. Com o passar do tempo o tolueno foi substituindo algum dos óleos e, a partir de 1950, introduziu-se o glicol e seus derivados como substitutos do óleo. Hoje em dia, apesar de ainda serem reconhecidas como tintas à base de óleo, estas são geralmente à base de glicol e seus derivados. Em 1953, foram introduzidos os corantes de quelatos que trouxeram várias cores às tintas de esferográfica⁽⁷⁾;
- **Canetas de tinta permanente ou canetas de tinteiro** – são canetas que usam maioritariamente um, de dois tipos de tinta: tinta ferrogáfica ou soluções aquosas de corantes. A utilização mais contemporânea destas tintas utiliza soluções aquosas de corantes, nas quais utilizam também pigmentos, tornando-as mais permanentes⁽⁷⁾;
- **Canetas *Rollerball*** – são semelhantes, em termos estruturais, às esferográficas, mas utilizam soluções aquosas com aditivos orgânicos (glicol ou formamida) para evitar que a ponta da caneta seque. São utilizados corantes solúveis em água ou equivalentes. Existe, ainda, uma variedade de tinta permanente utilizada nestas canetas para melhor resistência da tinta⁽⁷⁾;
- **Canetas de ponta de feltro** – são canetas cujas tintas são normalmente tintas aquosas, tendo pouca resistência à água, ou tintas à base de xileno, sendo estas resistentes à água. O que distingue estas canetas de outras é o facto de terem uma ponta fibrosa ligada a um depósito de tinta. Por efeito de capilaridade e com ajuda da gravidade, a tinta percorre a ponta fibrosa e é transferida para o papel. Tal como as canetas *rollerball*, podem levar aditivos como o glicol para evitar que a ponta seque⁽⁷⁾;
- **Canetas de gel** - são o mais recente tipo de caneta e têm vindo a ter um aumento de popularidade devido à facilidade de escrita que proporcionam e ao baixo custo da sua produção⁽⁸⁾. São tintas à base de água, mas não são soluções aquosas. São, sim, em gel, e apenas utilizam pigmentos como componente “cor”. São insolúveis em água e solventes orgânicos pelo que a sua extração do papel é mais difícil.⁽⁷⁾

Como se pode observar, a variedade de tintas de escrita é grande e em constante mudança, o que leva a que a contínua caracterização de diferentes de tintas, assim como a criação de bases de dados das mesmas, seja cada vez mais importante.

3 Análise de tinta de escrita

A análise de tinta de instrumentos manuais de escrita a partir de documentos é feita, normalmente, por uma, ou mais, das seguintes razões⁽⁷⁾:

- Para determinar se duas, ou mais, amostras de tinta escrita são semelhantes, de modo a determinar se houve alteração ou adição de novos dados escritos;
- Para determinar se duas, ou mais, amostras de tinta escrita foram feitas a partir de uma mesma tinta, ou seja, se a fórmula da tinta é a mesma, de modo a determinar se os escritos foram feitos com a mesma caneta;
- Para determinar a idade relativa da tinta, para saber se o documento é original ou se foi pré-datado, estando esta determinação relacionada com as anteriores.

Neste trabalho, usando a HPTLC, apenas iremos fazer análises que caracterizem tintas de instrumentos manuais de escrita, informação esta que poderia ser usada principalmente para as duas primeiras razões apontadas.

A análise de tintas de instrumentos manuais de escrita tem essencialmente duas fases. Numa primeira abordagem, fazem-se as análises de carácter não destrutivo e, caso os resultados não satisfaçam os objetivos da análise, prossegue-se para as análises de carácter destrutivo.

As análises de carácter não destrutivo são, maioritariamente, exames óticos com diversas ampliações e tipos de iluminação. A observação de um “risco” com uma lupa ou com um microscópio pode ser o suficiente para fazer uma comparação, caso as tintas usadas sejam suficientemente diferentes. Para a obtenção de mais informação, a incidência de luz visível a vários ângulos (luz rasante, por exemplo) e com diferentes filtros será uma possibilidade, ou a incidência de radiação infravermelha e/ou ultravioleta para obter o perfil de absorção ou fluorescência das tintas face a estas radiações, ajudando à sua distinção. Existem ainda outras técnicas, mais recentes, como o FTIR *in-situ* ou o Raman *in-situ* que, não sendo destrutivas, fornecem informação sobre os componentes presentes na mistura da tinta.

Como referido anteriormente, caso as análises de carácter não destrutivo não forneçam informação suficiente, inicia-se o processo com as análises de carácter destrutivo. Estas análises dizem-se destrutivas, pois requerem que se recolha uma amostra, o mais pequena possível, do documento em questão, de modo a utilizar a mínima quantidade requerida pela técnica escolhida. As técnicas utilizadas são, entre outras, SEM, fluorescência de raios-X, MS e a cromatografia, incluindo esta, entre outras, cromatografia de coluna, HPLC, GC e TLC.

O presente trabalho recorreu a uma variante da TLC. Quando se refere a TLC normalmente refere-se à TLC por adsorção. Na TLC por adsorção uma amostra é colocada numa fase estacionária e é, depois, exposta a uma fase móvel que irá percorrer a fase estacionária por capilaridade e eluir a amostra, consoante a força de adsorção entre os componentes da amostra e a fase estacionária.

A amostra, neste caso em estudo, é retirada do papel escrito. Após a recolha da amostra de papel com a tinta em causa, procede-se à extração da tinta do papel, utilizando um solvente adequado e volátil. Este solvente é necessariamente volátil, pois, após a extração da tinta do papel, a mistura solvente/amostra irá ser depositada na fase estacionária (origem). A volatilidade do solvente leva a que não haja difusão da amostra na origem, ou pelo menos que seja o mais pequena possível.

A fase estacionária é uma camada porosa unida a um suporte por um ligante, formando uma placa cromatográfica. Estes três componentes são inertes à amostra e aos solventes a ser analisados. O suporte utilizado é normalmente vidro, plástico ou alumínio, enquanto na fase estacionária pode ser

sílica gel, alumina ou celulose. No estudo de tintas de instrumentos manuais de escrita, as placas cromatográficas utilizadas são placas de vidro com fase estacionária de sílica gel. As camadas estacionárias têm espessuras entre 0,1 e 2mm e têm um tamanho de grão de 8 a 10 μm .⁽⁹⁾

Por sua vez, a fase móvel é constituída pelo solvente, ou mistura de solventes, selecionado para eluir a amostra extraída. Esta irá percorrer a fase estacionária por capilaridade, ou seja, o solvente vai percorrer a camada de adsorção, pois a força intermolecular entre o solvente e a camada é maior que a força intramolecular no solvente.

A análise por TLC é feita numa câmara de saturação, na qual se coloca a fase móvel, a um nível que será inferior à origem na placa cromatográfica. Antes da análise, a câmara é fechada para haver saturação gasosa nos solventes adicionados. Após saturação insere-se a placa, na vertical, na câmara, de modo a que os lados não toquem nas paredes e sem estar inclinada para os lados, para assegurar uma eluição uniforme em toda a placa. Análises realizadas em datas diferentes, em diferentes câmaras de saturação, com diferentes solventes, com placas diferentes (ou em condições diferentes) ou com níveis de saturação de câmara diferentes, podem levar à obtenção de cromatogramas diferentes.⁽⁸⁾

A eluição da amostra é feita por polaridade cromatográfica. O solvente dissolve a amostra e arrasta-a consigo na sua propagação por capilaridade. À medida que a amostra viaja com o solvente, é constantemente adsorvida à fase estacionária e redissolvida pelo solvente, até que a força de adsorção seja maior que a dissolução do solvente, havendo retenção de um componente da amostra na fase estacionária. Os restantes componentes continuam a ser puxados pela fase móvel.

Uma eluição acaba quando a fase móvel está quase a atingir o topo da placa cromatográfica, retirando-se a placa sem que esta o atinja ou até que a fase móvel atinja um limite pré-definido. Desta forma, obtém-se um cromatograma no qual temos a origem, a distância percorrida pelo solvente e as zonas nas quais cada componente ficou retido, zonas estas mais comumente referidas como bandas.

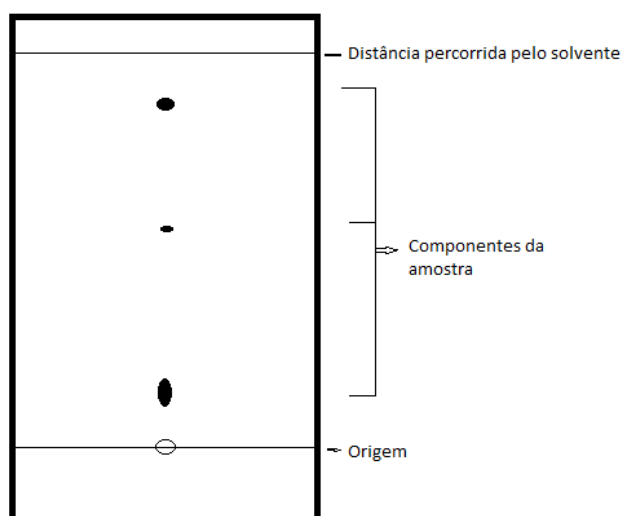


Figura 3.1 - Esquema representativo de um ensaio por TLC por adsorção de uma amostra com 3 componentes com diferentes valores de R_f .

Como já referido, ir-se-á utilizar uma variedade de TLC, a HPTLC, cromatografia em camada fina de alta resolução. A diferença na técnica é simples, a HPTLC utiliza placas cromatográficas de alta resolução. Estas placas têm um grão mais fino (cerca de 5 μm) e homogêneo e a espessura da camada estacionária é, também, mais fina (entre 100 e 200 μm).⁽⁹⁾ Estas diferenças na camada estacionária levam a melhor resolução, menor distância de migração e melhores propriedades óticas nos resultados obtidos.

Para reduzir algumas das diferenças, mencionadas anteriormente, entre consecutivos cromatogramas, aumentando assim a reprodutibilidade, ir-se-á utilizar uma câmara de saturação automatizada. Nesta, através da seleção das porções de solventes de eluição a usar, com a aplicação de

vácuo e a utilização de placas de HPTLC compradas ao mesmo fornecedor, eliminar-se-ão, praticamente, as diferenças relacionadas com a fase móvel, saturação da câmara e diferenças nas placas cromatográficas. A variável mais difícil de controlar será a data na qual se farão as várias análises, mas como a câmara de saturação é selada, poderá não haver grandes influências.

Os resultados obtidos por TLC são feitos por registo de imagem do aspeto final da placa analisada e pelo cálculo do fator de retenção (R_f), que faz a relação entre a distância percorrida por um componente da amostra e a distância percorrida pela fase móvel, face ao ponto de origem.

$$R_f = \frac{\text{distância de componente}}{\text{distância fase móvel}}$$

Como alguns dos componentes orgânicos que se podem encontrar não são visíveis à vista desarmada, expõe-se, numa câmara ultravioleta, a placa a radiação ultravioleta a comprimentos de onda de 254 ou 365nm. Também é possível expor a placa a radiação infravermelha mas com aplicação de filtros. Deste modo, ir-se-ão realçar determinadas características das bandas presentes.

3.1 Estado da Arte

Por a HPTLC não ser uma técnica recente, nos últimos 60 anos houve diversos estudos sobre tintas de escrita. Numa fase inicial foi começado o estudo académico de diferenciação de tintas de esferográfica após a sua introdução ao mercado ⁽¹⁰⁾ e algum tempo depois verificou-se o início da integração deste tipo de estudos à investigação forense ⁽¹¹⁾. Já no século XXI, aparecem muitos estudos que recorrem a diversos tipos de técnicas analíticas aliadas, ou em comparação com, a HPTLC ^(12,13,14,15), contudo nem todos os estudos identificam os instrumentos utilizados para além do seu tipo ⁽¹⁶⁾. De notar um estudo realizado em 2009 que tenta aplicar algoritmos matemáticos para a comparação de perfis de eluição ^(17,18,19).

4 Materiais e métodos

4.1 Recolha de amostra

As soluções de corantes utilizadas nos testes iniciais foram soluções de corantes comercialmente disponíveis identificados na tabela 4.1. As soluções foram obtidas com 8mg de corante para 50mL de solução Metanol/acetona. Os instrumentos manuais de escrita utilizados para análise, neste trabalho experimental, foram 167, no total. Estes estão divididos em duas categorias referentes ao tipo de tinta e subdivididos por tipo de caneta e respetiva cor na tabela 4.2. Os instrumentos manuais de escrita encontram-se nomeados com uma referência interna do laboratório, que se pode consultar no anexo A e para informação mais detalhada Anexo E. As amostras de tintas a analisar foram aplicadas no papel (foi feito um risco) e, posteriormente, recolhidas do mesmo com recurso a um furador de 1mm ou 2mm de diâmetro.

Tabela 4.1 – Informação físico-química e de fabricante dos corantes utilizados.

	Agente corante	Índice de cor (C.I.)	Fórmula molecular	Peso molecular (g/mol)	Numero CAS	Fabricante	Teor do corante
1	Azul-de-metileno trihidratado	52015	$C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$	373.90	7220-79-3	ALDRICH®	≥82
2	Azul de metilo	42780	$C_{37}H_{27}N_3Na_2O_9S_3$	799.80	28983-56-	FLUKA®	---
3	Azul vitória Puro BO	42595	$C_{33}H_{40}ClN_3$	514.14	2390-60-5	FLUKA®	95
4	Azul vitória B	44045	$C_{33}H_{32}ClN_3$	506.08	2580-56-5	ALDRICH®	85
5	Violeta de cristal	42555	$C_{25}H_{30}N_3Cl$	407.98	548-62-9	ALDRICH®	91
6	Violeta de metilo B base	42535:1	$C_{24}H_{25}N_3$	357.49	52080-58-7	ALDRICH®	85
7	Violeta de metilo 2B	42535	$C_{24}H_{28}N_3Cl$	393.96	8004-87-3	ALDRICH®	80
8	Ácido azul 1	42045	$C_{27}H_{31}N_2NaO_6S_2$	566.676	---	ALDRICH®	---
9	Solvente azul 38	74180	$C_{32}H_{12}CuN_8Na_2O_6S_2$	778.15	1328-51-4	SIGMA®	---
10	Azul patente VF	42045	$C_{27}H_{31}N_2NaO_6S_2$	566.66	129-17-9	SIGMA-ALDRICH®	50
11	Rodamina B	45170	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	479.01	81-88-9	ALDRICH®	80
12	Hematoxilina	75290	$C_{16}H_{14}O_6 \cdot xH_2O$	302.28 (base anídrica)	517-28-2	SIGMA®	---

Tabela 4.2 – Divisão dos instrumentos de escrita utilizados consoante o seu tipo.

<i>Instrumentos manuais de escrita</i>		<i>Unidades</i>	
<i>Esferográficas</i>	Azuis	56	
	Pretas	55	
<i>Canetas de tinta líquida</i>	<i>Rollerball e canetas de gel</i>	Azuis	17
		Pretas	17
	Canetas de ponta de feltro	Azuis	5
		Pretas	5
	Canetas de tinta permanente	Azuis	2
		Pretas	10
	Total		167

4.2 Análise cromatográfica

Para análise por HPTLC foi usado, para deposição da amostra, um Linomat 5TM da CAMAG®, do qual faz parte uma seringa de 100µL, Linomat SyringeTM 695,0014, também da CAMAG®. São utilizadas, no exame, placas da MACHEREY-NAGEL®, pre-coated TLC-plates Nano-SIL-20TM, de sílica gel de espessura 0,20mm e de poros de 60Å. A eluição foi feita numa câmara automática de eluição AMD2TM da CAMAG®.

As amostras a analisar foram, após a sua recolha, sujeitas a extração, durante 1 hora, por solventes apropriados e, após esse período, preparam-se as placas cromatográficas para eluição, ao depositar o extrato na placa. Por fim, realizou-se a eluição com fase móvel adequada.

4.3 Registo de resultados/captação de imagem

Para captação de imagem das placas cromatográficas, após eluição utilizou-se uma impressora multifunções KONICA MINOLTA® Bizhub223TM, com parâmetros de digitalização – Nitidez +2; densidade +2; remoção do nível de fundo +4; 600dpi; formato .TIFF.

Para obtenção de imagem digital, aquando da exposição a radiação UV e vários filtros à radiação infravermelha, das placas cromatográficas, foi usado um Video Spectral Comparator VSC5000TM da Foster+Freeman®.

Para tratamento das imagens digitais foi usado o FSViewer v5.5, o Paint da Microsoft®, e a aplicação online Picmonkey (www.picmonkey.com).

5 Resultados

5.1 Análise e caracterização de tintas de instrumentos manuais de escrita

Foi efetuado um estudo preliminar com o intuito de analisar o efeito da posição de aplicação da amostra na placa cromatográfica, durante o processo de análise por HPTLC. Para tal, fizeram-se análises a 12 soluções de corantes para se saber quais os seus perfis de eluição (figura 5.1). Posteriormente, fez-se uma seleção de corantes cuja eluição abrangesse vários valores de R_f e procedeu-se à análise dessa mistura múltiplas vezes na mesma placa, conforme se pode verificar na figura 5.2.

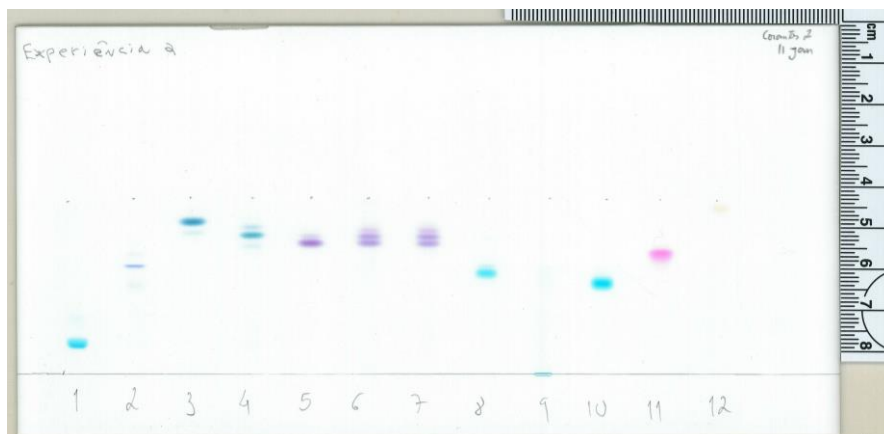


Figura 5.1 – Eluições dos 12 corantes utilizados.

Para a análise de comportamento da placa selecionaram-se os corantes 1 e 7 para o resultado apresentado na figura 5.2:

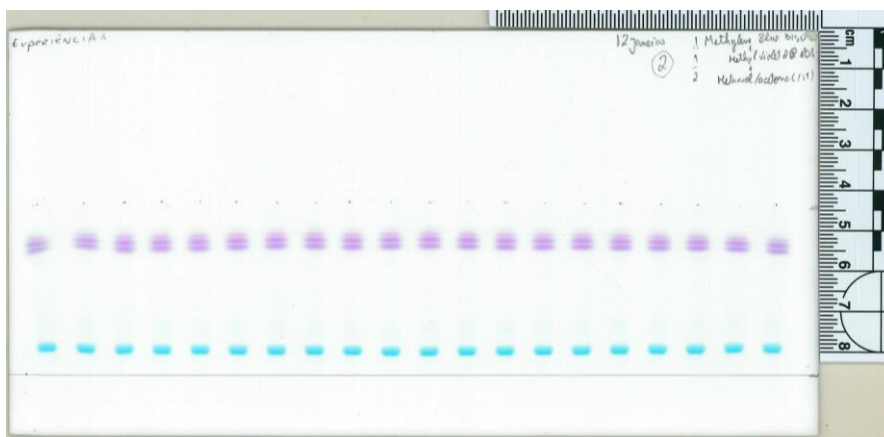


Figura 5.2 – Comportamento de diversas eluições de mistura de azul-de-metileno trihidratado com violeta de metilo 2B ao longo de uma placa cromatográfica.

A partir desta análise preliminar pôde verificar-se que a primeira e última eluição apresentam inclinações fora do normal, face às restantes eluições. Tal pode ser atribuído ao efeito terminal ou de bordo, *edge effect*, que se observa neste tipo de placas, pois durante o seu processo de produção a camada de sílica gel é ligeiramente mais espessa nas bordas, originando velocidades de eluição diferentes. Como tal, para o restante do trabalho experimental, decidiu-se eliminar esses dois pontos de análise e iniciar a aplicação de amostras a uma maior distância das extremidades.

Também foi possível observar que, ao longo da placa, as eluições, apesar de serem todas da mesma amostra e, em princípio, da mesma origem, exibiram diferenças nas distâncias percorridas, apesar de pequenas.

Com estes dados iniciou-se o processo de análise das tintas dos instrumentos manuais de escrita. Assim temos:

Tabela 5.1 – Divisão dos instrumentos manuais de escrita nas suas categorias e informação sobre solventes de extração e fase móvel.

Instrumentos manuais de escrita			Unidades	Solvente de Extração	Fase Móvel
Esferográficas	Azuis		56	Mistura 1 ^(a)	Acetato de etilo + Etanol + H ₂ O
	Pretas		55	Mistura 1 ^(a)	
Canetas de tinta líquida	<i>Rollerball</i> e canetas de gel	Azuis	17	-	
		Pretas	17	-	
	Canetas de ponta de feltro	Azuis	5	DMF ^(b)	
		Pretas	5	DMF ^(b)	
	Canetas de tinta permanente	Azuis	2	Mistura 2 ^(c)	
		Pretas	10	Mistura 2 ^(c)	

a) Mistura de Metanol e Acetona; (b) Dimetilformamida (DMF); (c) DMF + Ácido Acético Glacial

Antes da realização das análises para criação de base de dados das tintas disponíveis foi efetuada uma validação de método para cada subcategoria. Esta validação foi composta por análises de limite de deteção, repetibilidade e reprodutibilidade.

A análise de limite de deteção consiste em fazer diferentes amostragens de uma tinta de instrumento manual de escrita, para três instrumentos diferentes. A amostragem foi feita tendo em conta o furador usado para recolher a amostra:

- 1 x 1mm de amostragem feito no traço de escrita
- 1 x 2mm de amostragem feito no traço de escrita
- 2 x 2mm de amostragem feito no traço de escrita
- 4 x 2mm de amostragem feito no traço de escrita
- 6 x 2mm de amostragem feito no traço de escrita
- 8 x 2mm de amostragem feito no traço de escrita
- 10 x 2mm de amostragem feito no traço de escrita
- 12 x 2mm de amostragem feito no traço de escrita
- 15 x 2mm de amostragem feito no traço de escrita
- 10 x 2mm de amostragem do papel utilizado sem tinta.

Após a análise, foi escolhida, por via ótica, a quantidade de amostra mais apropriada a ser recolhida, para que se tratasse de uma recolha através da qual se obtivessem resultados com boa visibilidade e que não exibissem indícios de concentração excessiva de tinta.

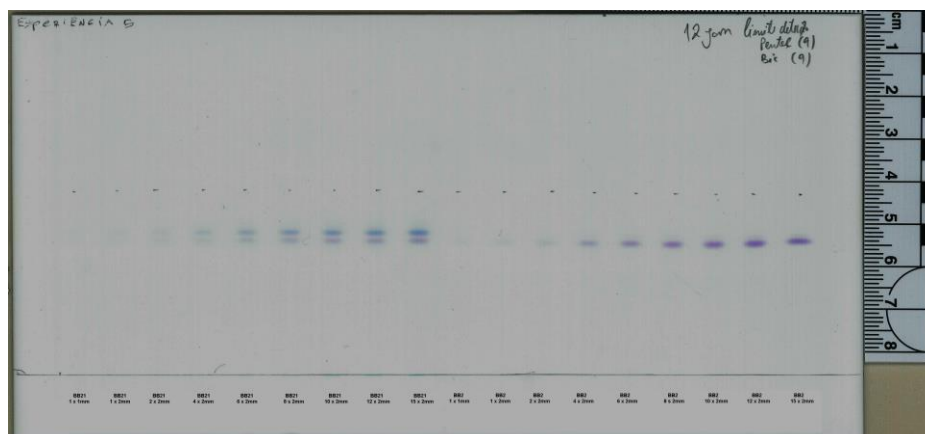


Figura 5.3 – Imagem exemplificativa do resultado da análise de limite de deteção para as esferográficas azuis. (imagem escurecida para facilitar visualização)

De seguida, realizou-se o ensaio de repetibilidade. Este consistiu na análise consecutiva de três placas cromatográficas, no decorrer de um dia. Nestas placas analisaram-se as mesmas três tintas usadas na análise de limite de deteção, dispostas em 18 posições, pela ordem 123321213312231132.

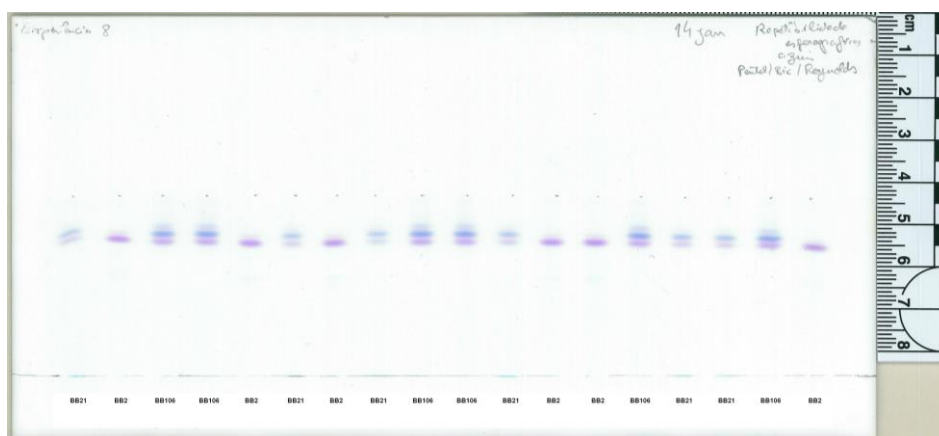


Figura 5.4 – Imagem exemplificativa da disposição das amostras para a análise da repetibilidade para as esferográficas azuis

O ensaio de reprodutibilidade em termos de precisão intermédia utiliza as mesmas condições e disposição das amostras recolhidas, mas as análises são feitas, uma por dia, ao longo de 5 dias. Uma das placas analisadas para o ensaio de repetibilidade é utilizada como a placa do primeiro dia do ensaio de reprodutibilidade. O ensaio de reprodutibilidade apenas leva à análise de uma placa por dia e, como este método de análise não se altera ao longo do tempo quando usadas as mesmas condições, realizaram-se outras análises de modo a rentabilizar o tempo, análises estas das amostras para a base de dados ou já para o início do estudo do próximo tipo de tintas.

Ainda foi realizado um ensaio de reprodutibilidade de operadores, o qual consiste em três análises realizadas por três pessoas diferentes.

Como análise complementar fez-se a exposição das placas cromatográficas, após eluição, a radiação UV, a comprimento de onda de 365nm, e exposição a radiação infravermelha com filtros a limitarem a incidência a comprimentos de onda compreendidos entre 485-610nm e com filtro de barramento a 648nm, ensaio de luminescência.

5.2 Esferográficas

5.2.1 Esferográficas azuis

Como registado na tabela 5.1, para a extração da tinta de esferográfica azul do papel foi utilizada uma mistura de Metanol e Acetona.

Da análise de limite de deteção optou-se pela recolha de 10 x 2mm de amostra, pois apresentava boa discernibilidade visual e sem indícios de concentração excessiva.

Dos ensaios de repetibilidade e reprodutibilidade (Anexo B) obtiveram-se os seguintes valores de desvio padrão e desvio padrão relativo:

Tabela 5.2 – Valores referentes aos ensaios de validação para as esferográficas azuis

	<i>Repetibilidade</i>		<i>Reprodutibilidade</i>		<i>Reprodutibilidade operadores</i>	
	Análise por placa	Análise por posição	Análise por placa	Análise por posição	Análise por placa	Análise por posição
<i>Desvio padrão</i>	0,007	0,009	0,006	0,007	0,006	0,014
<i>Desvio padrão relativo</i>	0,99%	1,60%	0,81%	1,28%	0,98%	2,73%

Estes resultados dizem respeito à média do desvio padrão correspondente às tintas analisadas por placa por ensaio e às tintas analisadas por posição em cada placa por ensaio.

Devido ao elevado número de amostras, a análise da tinta das esferográficas azuis foi realizada em diversas placas cromatográficas (Anexo B), traduzindo-se nos seguintes valores de RF:

Tabela 5.3 - Valores de R_f para as esferográficas azuis de referência interna BB1 a BB32

	BB1	BB2	BB3	BB4	BB5	BB6	BB7	BB8	BB9	BB21	BB22	BB31	BB32
AZUL													
ROXO			0,85	0,84	0,84	0,84	0,83	0,83					
AZUL										0,82		0,82	
ROSA			0,81	0,81	0,81	0,81	0,80	0,80		0,80	0,80	0,81	0,81
ROXO													
AZUL										0,78		0,79	0,79
VIOLETA	0,77	0,78	0,78	0,77	0,77	0,77	0,77	0,77	0,76	0,77	0,78	0,77	0,77
ROXO	0,74	0,74	0,74	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,72	0,73	0,73	0,74	0,74
AZUL			0,58	0,58	0,58	0,58			0,57				
AZUL CLARO	0,58	0,58	0,57	0,57	0,57	0,57	0,56	0,56	0,56				
AZUL CLARO													
AZUL CLARO										0,00	0,00		

Tabela 5.4 - Valores de Rf para as esferográficas azuis de referência interna BB33 a BB50

	BB33	BB34	BB35	BB40	BB41	BB42	BB44	BB45	BB46	BB47	BB48	BB49	BB50
AZUL													
ROXO										0,82	0,82		
AZUL				0,83	0,83	0,83		0,83	0,83				
ROSA	0,80		0,80	0,81	0,81	0,80		0,80	0,81	0,81	0,81		0,80
ROXO													
AZUL				0,79	0,78		0,78		0,79	0,79	0,79		
VIOLETA	0,77	0,77	0,78	0,78	0,76	0,78	0,77	0,77	0,77	0,77	0,77	0,77	0,78
ROXO	0,74		0,75	0,74	0,73	0,74	0,74	0,73	0,74	0,73	0,74	0,74	0,74
AZUL													
AZUL CLARO	0,58												
AZUL CLARO													
AZUL CLARO		0,00	0,00										

Tabela 5.5 - Valores de Rf para as esferográficas azuis de referência interna BB51 a BB116

	BB51	BB52	BB53	BB54	BB55	BB56	BB57	BB81	BB91	BB101	BB102	BB106	BB116
AZUL													
ROXO		0,84			0,87				0,83			0,84	0,84
AZUL						0,82		0,82					
ROSA	0,80	0,81	0,82	0,82	0,81	0,81	0,81	0,81	0,80	0,79	0,81	0,80	0,80
ROXO													
AZUL		0,79	0,80	0,80	0,79	0,78	0,78	0,78		0,78		0,77	0,77
VIOLETA	0,78	0,77	0,79	0,79	0,78	0,77	0,77	0,76	0,77	0,76	0,77	0,76	0,76
ROXO	0,74	0,74	0,75	0,76	0,74	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,72
AZUL													
AZUL CLARO								0,57	0,57				
AZUL CLARO													
AZUL CLARO			0,00										0,00

Tabela 5.6 - Valores de Rf para as esferográficas azuis de referência interna BB121 a BB166

	BB121	BB126	BB127	BB128	BB131	BB91	BB132	BB136	BB141	BB151	BB156	BB161	BB166
AZUL													0,85
ROXO													
AZUL	0,84							0,83	0,82	0,82	0,82		
ROSA	0,81		0,81	0,82	0,79	0,81	0,80	0,81	0,80	0,80	0,80	0,82	0,79
ROXO												0,78	
AZUL	0,79							0,78	0,78	0,78	0,78		
VIOLETA	0,77	0,78	0,79	0,78	0,78	0,78	0,78	0,77	0,77	0,77	0,77		0,77
ROXO	0,74	0,75	0,75	0,74	0,75	0,74	0,74	0,73	0,73	0,73	0,73	0,74	0,73
AZUL													
AZUL CLARO						0,56						0,56	0,56
AZUL CLARO								0,46					
AZUL CLARO													

De uma forma geral é possível observar que as várias produtoras de tintas deste tipo de instrumento de escrita utilizam como base para a cor azul, compostos com cor na gama rosa-roxo em conjunto com azuis.

Adicionalmente, para as esferográficas azuis, realizou-se uma análise comparativa entre aplicação da tinta de esferográfica em diferentes datas, para detetar possíveis alterações ao longo do tempo. Neste caso, foram recolhidas amostras de três esferográficas já escritas a datas anteriores, em junho e julho 2013, e analisadas no decorrer deste trabalho. Também foram recolhidas, de uma quarta esferográfica, amostras de riscos escritos em três anos consecutivos -2008, 2009 e 2010.

Tabela 5.7 – Valores de Rf para tintas de esferográfica recolhidas em função das datas

Reymon 14/06/13	Reymon 15/07/13	Plus B-2 14/06/13	Plus B-2 15/07/13	Bic 14/06/13	Bic 15/07/13	Sierra 2008	Sierra 2009	Sierra 2010
0,86		0,86		0,85	0,84	0,81	0,81	0,81
0,83		0,82		0,81	0,81	0,78	0,78	0,78
0,82	0,81	0,81	0,81	0,77	0,77	0,74	0,74	0,74
0,80	0,79	0,79	0,79	0,74	0,74			
0,78	0,77	0,77	0,77	0,72	0,73			
0,77	0,76	0,76	0,76	0,56	0,56			

As diferenças nos valores registados encontram-se dentro do desvio padrão relativo determinado, exceto as reymon/plus. Contudo, como a aplicação das esferográficas, durante os diferentes períodos, foi realizada por outro operador pode ter havido troca da esferográfica ou na legenda, o que poderia explicar o comportamento verificado. Mas, de um modo geral, pode verificar-se que a idade da escrita não afeta os resultados obtidos. No entanto, a exposição da escrita a agentes que possam afetar a composição da tinta (humidade, luminosidade, ou outros) pode alterar os resultados. Todavia não foi estudado esse efeito neste trabalho.

Por fim, as exposições a radiação UV e ensaio de luminescência não revelaram a presença de bandas relevantes que não fossem observáveis em condições normais (Anexo C). Na exposição a radiação UV é apenas detetada, apesar de com fraca intensidade, a presença de uma banda adicional. Esta banda pode ser considerada como um composto extraído do papel, visto aparecer quer nos ensaios com tinta, quer nos ensaios do papel branco. A fraca intensidade a que ela aparece, pode ser atribuída ao facto dos solventes utilizados na extração não serem os mais adequados à sua extração.

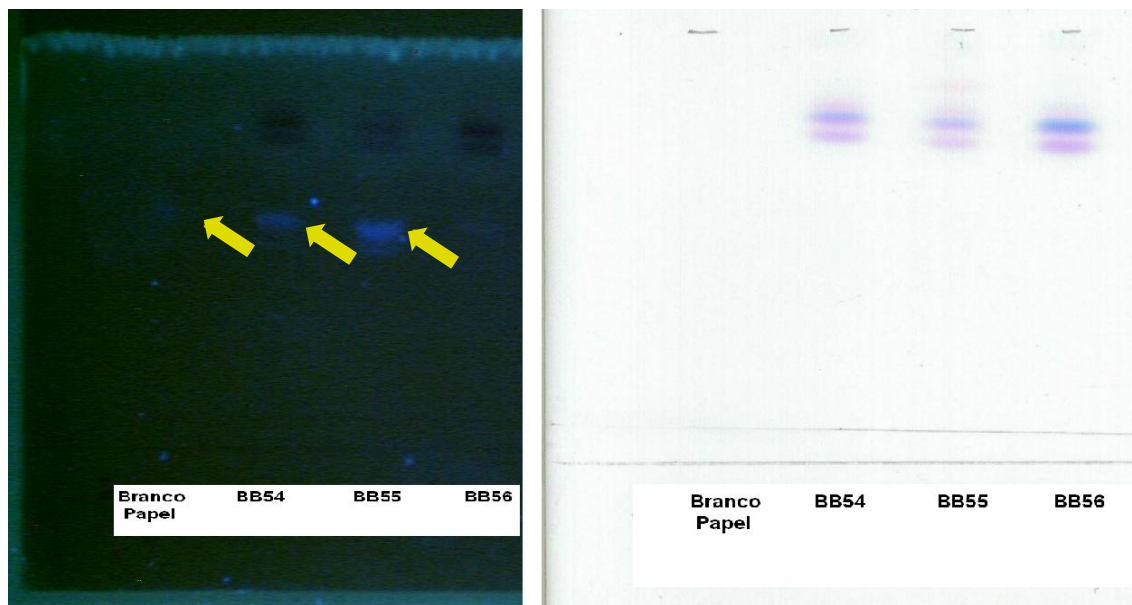


Figura 5.5 – Comparação de imagem recolhida de uma placa cromatográfica exposta a radiação UV com realce à banda proveniente de um composto do papel (esquerda) e imagem em condições naturais (direita).

5.2.2 Esferográficas pretas

Tal como para as esferográficas azuis, para a extração da tinta de esferográfica preta do papel foi utilizada uma mistura de Metanol e Acetona.

Da análise de limite de deteção optou-se pela recolha de 10 x 2mm de amostra, pois apresentava boa discernibilidade visual e não apresentava indícios de concentração excessiva.

Dos ensaios de repetibilidade e reprodutibilidade (Anexo B) obtiveram-se os seguintes valores de desvio padrão e desvio padrão relativo:

Tabela 5.8 – Valores referentes aos ensaios de validação para as esferográficas pretas

	<i>Repetibilidade</i>		<i>Reprodutibilidade</i>		<i>Reprodutibilidade operadores</i>	
	Análise por placa	Análise por posição	Análise por placa	Análise por posição	Análise por placa	Análise por posição
<i>Desvio padrão</i>	0,005	0,007	0,005	0,004	0,004	0,022
<i>Desvio padrão relativo</i>	0,65%	1,52%	0,64%	0,87%	0,61%	3,42%

Após validação do método de análise, analisaram-se as tintas das esferográficas pretas disponíveis (Anexo B) em diferentes placas cromatográficas, traduzindo-se nos seguintes valores de Rf:

Tabela 5.9 – Valores de Rf para as esferográficas pretas de referência interna BK1 a BK31

	BK1	BK2	BK3	BK4	BK5	BK6	BK7	BK8	BK9	BK21	BK22	BK23	BK31
CINZA													
AMARELO CLARO													
AZUL			0,88	0,88									
AZUL CLARO													
AMARELO											0,89		
ROSA CLARO													
AMARELO	0,86	0,86	0,86	0,85	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86		0,85	0,85
AZUL CLARO			0,83	0,83									
CINZENTO													
ROSA						0,81				0,81	0,81		0,80
AZUL													
ROSA	0,79	0,78			0,79	0,78	0,78	0,78	0,78	0,78	0,78	0,78	0,78
ROXO	0,75	0,75			0,75	0,75	0,75	0,74	0,75	0,74	0,74	0,74	0,74
CASTANHO													
AMARELO CLARO													
AMARELO			0,67	0,67									
ROSA													
AZUL													
AZUL CLARO			0,59	0,59									
AZUL CLARO													

Tabela 5.10 – Valores de Rf para as esferográficas pretas de referência interna BK32 a BK44

	BK32	BK33	BK34	BK35	BK36	BK37	BK38	BK39	BK40	BK41	BK42	BK43	BK44
CINZA													
AMARELO CLARO										0,97			
AZUL													
AZUL CLARO													
AMARELO													
ROSA CLARO													
AMARELO	0,85	0,85	0,85	0,83	0,82	0,83	0,82	0,82	0,82		0,83	0,82	0,83
AZUL CLARO													
CINZENTO													
ROSA	0,81	0,81	0,81	0,79	0,78	0,78	0,78	0,78	0,78	0,78	0,78		0,79
AZUL	0,78	0,79	0,79		0,76	0,76	0,76	0,75	0,75				
ROSA	0,77	0,78	0,77	0,76	0,75	0,75	0,74	0,74	0,74	0,75	0,75	0,75	0,75
ROXO	0,74	0,74	0,74	0,73	0,71	0,71		0,71	0,71	0,71	0,71	0,71	0,72
CASTANHO							0,71						
AMARELO CLARO													
AMARELO													
ROSA													
AZUL													

AZUL	
CLARO	
AZUL	
CLARO	

Tabela 5.11 – Valores de Rf para as esferográficas pretas de referência interna BK45 a BK106

	BK45	BK46	BK47	BK71	BK72	BK73	BK81	BK82	BK83	BK91	BK92	BK101	BK106
CINZA													
AMARELO CLARO													
AZUL													
AZUL CLARO									0,84				
AMARELO													
ROSA CLARO									0,82				
AMARELO	0,82	0,83	0,83	0,83	0,83	0,84	0,83	0,83		0,82	0,82	0,83	0,82
AZUL CLARO										0,81	0,80	0,80	
CINZENTO													
ROSA	0,78	0,78	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79		0,79	0,78	0,78	0,78
AZUL			0,76							0,76	0,76	0,76	0,76
ROSA	0,75	0,76	0,75	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76		0,74	0,74	0,74	0,74
ROXO	0,71	0,72	0,72	0,72	0,72	0,73	0,72	0,72				0,71	0,71
CASTANHO										0,71	0,71		
AMARELO CLARO													
AMARELO													
ROSA										0,61	0,61	0,61	
AZUL													
AZUL CLARO													
AZUL CLARO													

Tabela 5.12 – Valores de Rf para as esferográficas pretas de referência interna BK111 a BK161

	BK11 1	BK11 2	BK11 6	BK12 1	BK12 2	BK12 6	BK13 1	BK13 6	BK13 7	BK14 6	BK15 1	BK15 6	BK16 1
CINZA													0,972
AMARELO CLARO													
AZUL													
AZUL CLARO													
AMARELO								0,87	0,88			0,88	
ROSA CLARO													
AMARELO				0,83	0,83	0,83					0,84		0,84
AZUL CLARO													
CINZENTO								0,80	0,80			0,79	
ROSA	0,78	0,78	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79			0,79			0,79
AZUL				0,77	0,77	0,77							
ROSA	0,74	0,75	0,76	0,75	0,75	0,75	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76
ROXO	0,71	0,71	0,73	0,72	0,72	0,72	0,72	0,72	0,73	0,72	0,72	0,72	0,72
CASTANHO													
O													

AMARELO CLARO	0,69	0,70
AMARELO		
ROSA		
AZUL		0,53
AZUL CLARO		
AZUL CLARO		

Tabela 5.13 – Valores de R_f para as esferográficas pretas de referência interna BK166 a BK176

	BK166	BK171	BK176
CINZA		0,96	
AMARELO CLARO			
AZUL			
AZUL CLARO			
AMARELO			
ROSA CLARO			
AMARELO		0,84	0,84
AZUL CLARO			
CINZENTO			
ROSA	0,79	0,79	0,79
AZUL	0,77		
ROSA	0,76	0,76	0,76
ROXO	0,72	0,72	0,72
CASTANHO			
AMARELO CLARO			
AMARELO			
ROSA			
AZUL			0,54
AZUL CLARO			
AZUL CLARO		0,00	

Para a tinta preta deste instrumento manual de escrita é observável a tendência em usar compostos com cores na gama do rosa-roxo em conjunto com compostos amarelos. Nota-se, no entanto, que há alternativas utilizadas que fazem uso da junção da cor azul com amarelo para a obtenção do preto.

Tal como observado para as esferográficas azuis, a exposição a radiação UV e os ensaios de luminescência não revelaram informação adicional relevante face à observação natural do resultado da eluição (Anexo C).

5.3 Canetas de tinta líquida

5.3.1 Canetas gel e rollerball

Seguindo o procedimento anterior, iniciou-se o processo pela análise de limite de detecção para as canetas de tinta azul. Para a sua realização utilizou-se dimetilformamida (DMF) como solvente de extração, como indicado no procedimento interno do laboratório. Apesar das soluções não apresentarem cor, após o período de extração, realizou-se a eluição com 1-butanol, etanol e água como fase móvel. Neste ensaio, tal como se pode verificar na figura 5.6, não houve eluição das amostras.

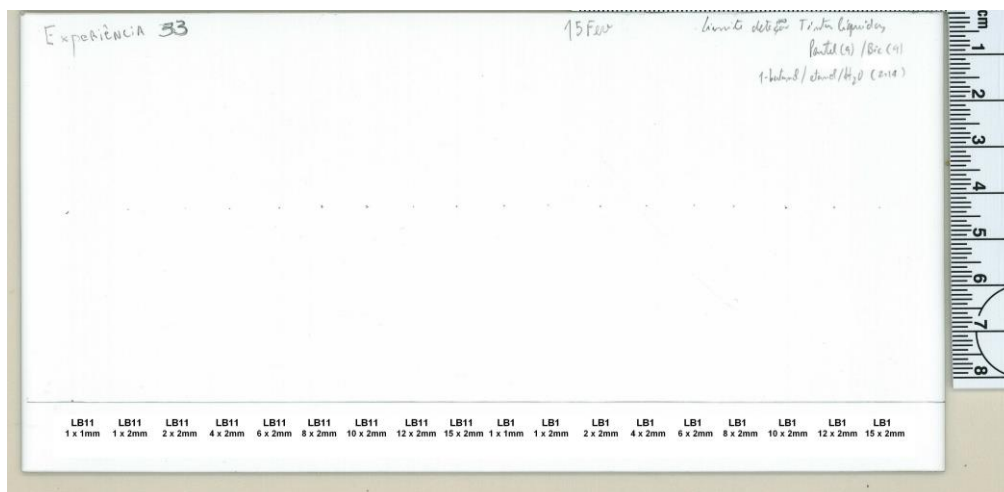


Figura 5.6 – Eluição de extrato de canetas de gel e rollerball azuis após extração com DMF

Face a este resultado, na segunda placa, que concluiria a análise de limite de detecção, foram adicionadas amostras de três tintas pretas, do mesmo tipo, de modo a verificar se estas também não sofriam extração ou eluição (figura 5.7).

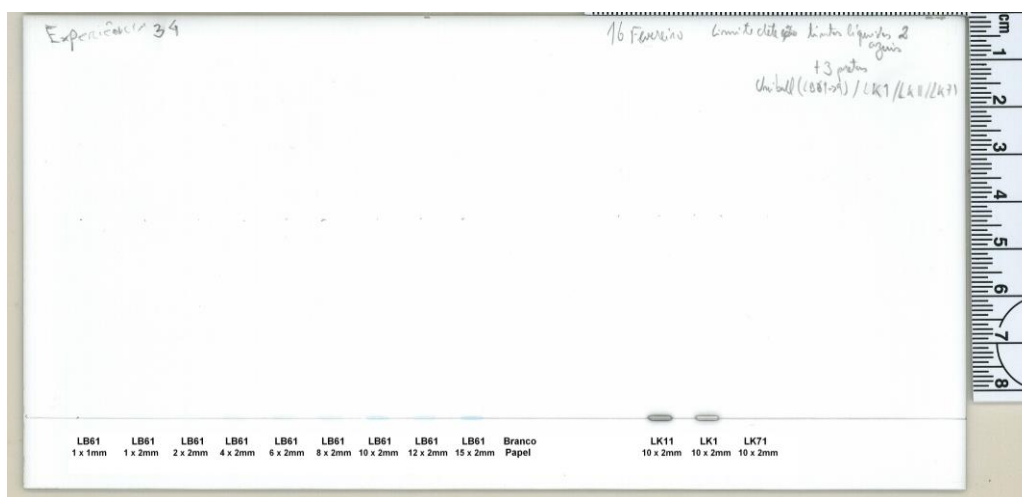


Figura 5.7 - Eluição de extrato de canetas de gel e rollerball azuis e pretas após extração com DMF

Quando expostas as placas cromatográficas a radiação UV, a comprimento de onda de 365nm, (figura 5.8), foi, apenas, possível detetar a presença do composto do papel, e na iluminação com luz visível filtrada (figura 5.9) foi possível detetar um composto não identificado com um Rf semelhante para todas as amostras.

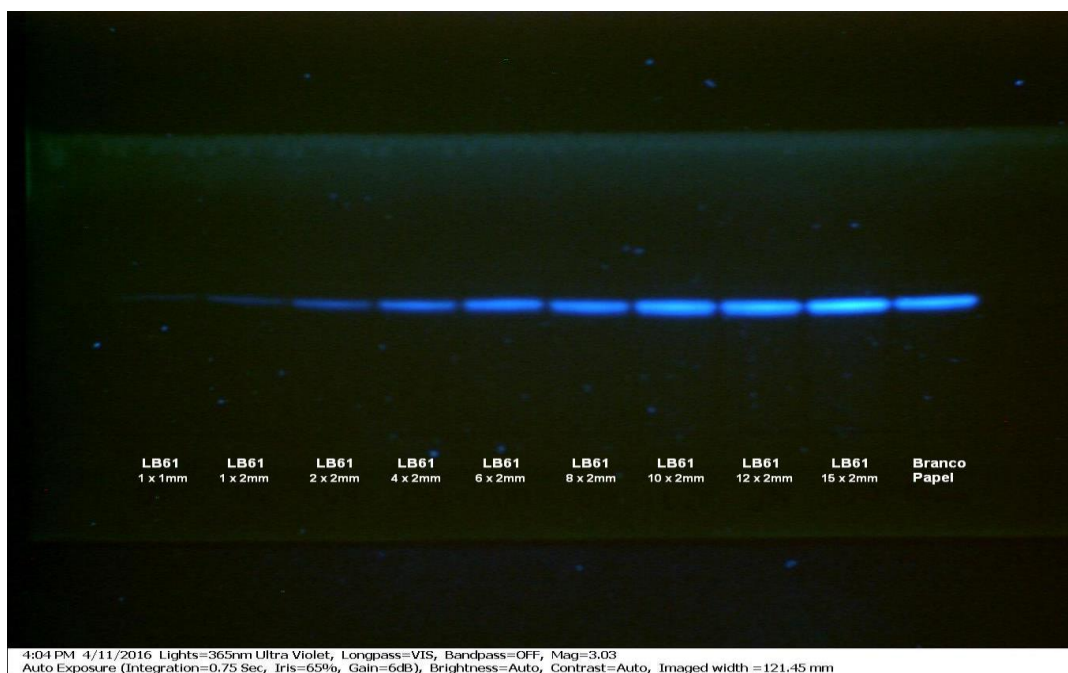


Figura 5.9 – Registo da eluição das canetas de gel e *rollerball* azuis no ensaio de limite de deteção, quando expostas a radiação UV a 365nm.

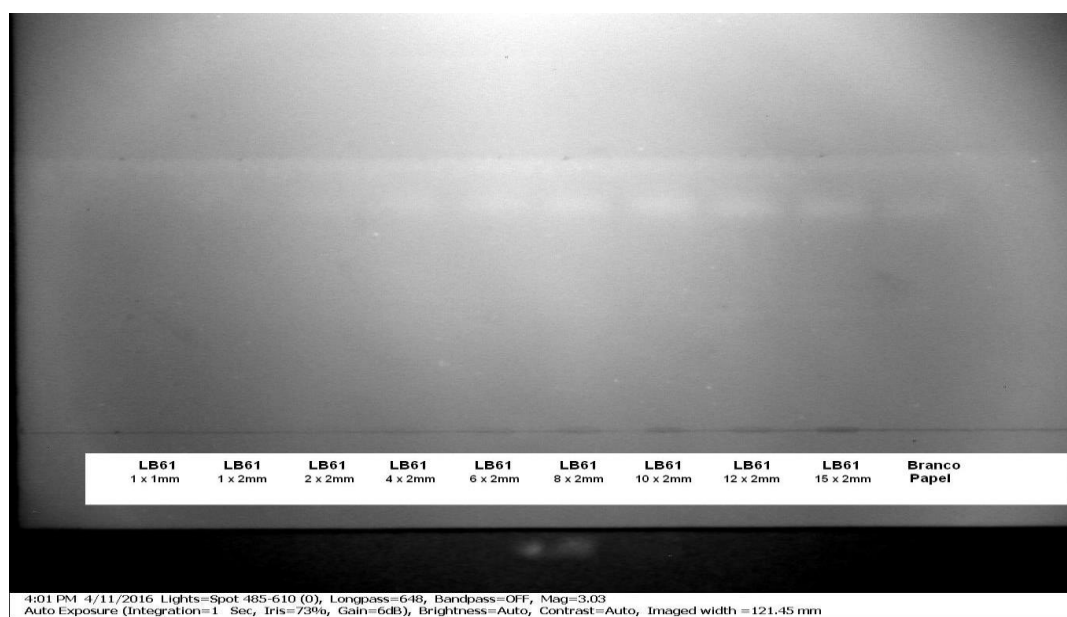


Figura 5.8 - Registo da eluição das canetas de gel e *rollerball* azuis no ensaio de limite de deteção, quando expostas a radiação infravermelha sob o efeito de filtros.

Com os resultados obtidos, verifica-se que o DMF como solvente de extração, para este tipo de tinta, não é o mais adequado, pelo que se realizaram testes de mancha e testes de extração com vários solventes às 6 canetas anteriormente utilizadas - LB1, LB11, LB61, LK1, LK11, LK71 – com o intuito de encontrar um solvente adequado. Os resultados dos testes são apresentados nas tabelas 5.14, 5.15 e 5.16.

Tabela 5.14 – Resultados referentes ao teste de mancha: X – Não foi verificada extração; V – Foi verificada extração; NT - não testado

	Acetona	Etanol	H ₂ O	Metanol	Propanol	Ácido Acético Glacial	Acetato de Etilo	Tolueno	THF
LB1	X	X	*	V	X	V	X	NT	NT
LB11	X	X	*	X	X	X	X	NT	NT
LB61	X	X	*	X	X	X	X	NT	NT
LK1	X	X	*	X	X	X	X	X	X
LK11	X	X	*	X	X	X	X	NT	NT
LK71	X	X	*	X	X	X	X	NT	NT

*não se verificou extração, mas quando perturbada a zona de contacto, houve arrasto.

Tabela 5.15 – Resultados referentes ao teste de extração com solventes singulares: X – Não foi verificada extração; V – Foi verificada extração; NT - não testado

	Acetona	Etanol	H ₂ O	Metanol	Propanol	Ácido Acético Glacial	Acetato de Etilo	Tolueno
LB1	X	X	X	X	X	X	X	NT
LB11	X	X	X	X	X	X	X	NT
LB61	X	X	X	X	X	X	X	NT
LK1	X	X	X	X	X	X	X	X
LK11	X	X	X	X	X	X	X	NT
LK71	X	X	X	X	X	X	X	NT

Tabela 5.16 - Resultados referentes ao teste de extração com mistura de solventes: X – Não foi verificada extração; V – Foi verificada extração; NT - não testado

	Acetona + Ácido acético glacial	Etanol + H ₂ O	H ₂ O + Metanol + Acetato de etilo	Metanol + Ácido acético glacial	Propanol + Acetato de etilo	Ácido acético glacial + Acetato de etilo	Acetato de etilo + Metanol
LB1	X	X	X	X	X	X	X
LB11	X	X	X	X	X	X	X
LB61	X	X	X	X	X	X	X
LK1	X	X	X	X	X	X	X
LK11	X	X	X	X	X	X	X
LK71	X	X	X	X	X	X	X

Como é possível observar, não foi encontrado um solvente, ou mistura de solventes, adequado à extração deste tipo de tinta. Caso se tivesse encontrado um solvente adequado, seria necessário proceder ao estudo de fase móvel, de modo a encontrar a mais adequada à eluição dos extratos. Desta forma, concluiu-se que esta técnica, com os parâmetros utilizados não é apropriada à caracterização de canetas de gel e/ou *rollerball*.

5.3.2 Canetas de ponta de feltro azuis

Como registado na tabela 5.1, para a extração da tinta de caneta de ponta de feltro azul do papel foi utilizado DMF.

Contrariamente às canetas de gel/*rollerball*, a extração com DMF da tinta de caneta de ponta de feltro azul foi bem-sucedida, pelo que se continuou o procedimento para a análise de limite de deteção. Como referência interna, foi utilizada como fase móvel uma mistura 1-butanol, etanol e água (2:1:1).

Da análise de limite de deteção obteve-se um perfil de extração no qual se podia verificar a presença de arrasto na eluição para todas as concentrações de extrato. Como este resultado não foi satisfatório, optou-se por testar outras fases móveis. Porém, da análise de limite de deteção pôde-se, à semelhança das análises anteriores, concluir que o uso de uma recolha de 10 x 2mm de amostra apresenta boa discernibilidade visual.

As fases móveis testadas (Anexo B) foram:

- Mistura de n-Hexano, acetona e etanol, para a qual não houve eluição;
- Mistura de butanol, etanol e água, para a qual a eluição apresentou algum grau de arrasto e pouca definição entre bandas;
- Mistura de acetato de etilo, etanol e água - fase móvel utilizada para as esferográficas -, para a qual a presença de arrasto foi a menor observada e apresentava melhor definição de bandas.

A partir dos resultados obtidos, optou-se pela mistura de acetato de etilo, etanol e água como fase móvel. Por ser a mesma fase móvel que a utilizada nas eluições das esferográficas, a comparação entre estes dois tipos de instrumentos é facilitada. Desta forma, prosseguiu-se com a validação do método para as canetas de ponta de feltro azuis. Dos ensaios de repetibilidade e reprodutibilidade (Anexo B) obtiveram-se os seguintes valores de desvio padrão e desvio padrão relativo:

Tabela 5.17 - Valores referentes aos ensaios de validação para as canetas de feltro azuis

	<i>Repetibilidade</i>		<i>Reprodutibilidade</i>		<i>Reprodutibilidade operadores</i>	
	Análise por placa	Análise por posição	Análise por placa	Análise por posição	Análise por placa	Análise por posição
<i>Desvio padrão</i>	0,008	0,014	0,012	0,014	0,010	0,016
<i>Desvio padrão relativo</i>	1,35%	2,42%	1,92%	2,35%	1,64%	2,81%

Devido ao número reduzido de amostras de tintas de canetas de ponta de feltro azuis, a análise das amostras para determinação dos seus R_f foi realizada em conjunto com as amostras das tintas de canetas de ponta de feltro pretas. Contudo, da exposição a radiação UV e ensaio de luminescência, de placas simbólicas do estudo de validação, não foi possível obter informação adicional de relevância (Anexo C). Apenas foi possível confirmar que, como verificado nas análises às canetas de gel/*rollerball*, o DMF é um bom solvente de extração de um composto do papel, visto que as bandas referentes ao mesmo aparecem sempre com boa intensidade, seja de extrações de amostras com ou sem tinta.

5.3.3 Canetas de ponta de feltro pretas

Como as tintas das canetas de feltro pretas foram incluídas nos testes realizados com diferentes fases móveis, aquando das análises às tintas das canetas de feltro azuis, as condições de análise utilizadas foram semelhantes às utilizadas para as tintas das canetas de ponta de feltro azuis – DMF como solvente de extração e acetato de etilo, etanol e água como fase móvel.

Da análise de limite de deteção, optou-se pela recolha de 10 x 2mm de amostra, pois apresentava boa discernibilidade visual e sem indícios de concentração excessiva.

Dos ensaios de repetibilidade e reprodutibilidade (Anexo B) obtiveram-se os seguintes valores de desvio padrão e desvio padrão relativo:

Tabela 5.18 - Valores referentes aos ensaios de validação para as canetas de feltro pretas

	<i>Repetibilidade</i>		<i>Reprodutibilidade</i>		<i>Reprodutibilidade operadores</i>	
	Análise por placa	Análise por posição	Análise por placa	Análise por posição	Análise por placa	Análise por posição
<i>Desvio padrão</i>	0,013	0,020	0,042	0,034	0,012	0,012
<i>Desvio padrão relativo</i>	2,59%	3,99%	5,67%	4,55%	2,41%	2,51%

Como referido anteriormente, a análise das tintas das canetas de ponta de feltro azuis e pretas foi realizada em simultâneo, e traduziu-se nos seguintes valores de Rf:

Tabela 5.19 - Valores de Rf para as canetas de feltro azuis de referência interna FB1 a FB16 e pretas de FK1 a FK11

	FB1	FB6	FB7	FB11	FB16	FK1	FK6	FK7	FK8	FK11
AZUL	0,85									
ROXO						0,76		0,76		
AZUL CLARO	0,72									
AZUL	0,71									
ROXO	0,69									
ROXO	0,64					0,65		0,65		
ROXO	0,58									
CASTANHO						0,55				
AMARELO								0,55		
ROSA						0,55		*	*	
AZUL ESCURO						0,54				
AZUL CLARO	0,53		0,53		0,54					
ROXO ESCURO						0,45		0,45		
ROXO						0,41				
AZUL CLARO	0,00									

Na zona da eluição demarcada por * o resultado da eluição foi um conjunto de bandas de diferentes cores com separação mínima. Estas podem ser aproximadas às seguintes cores e valores de Rf:

Tabela 5.20 – Valores de Rf para a zona de eluição de baixa distinção das canetas de feltro pretas FK6 e FK8

	FK6	FK8
ROXO	0,55	0,55
AMARELADO	0,55	0,54
AZUL CLARO	0,54	0,53
ESVERDEADO	0,52	0,51

De uma forma geral pode verificar-se que para a cor utilizada nas tintas das canetas de feltro azuis é composta essencialmente por compostos com cor azul, aos quais são adicionados compostos com tons semelhantes ao azul, como o roxo, para modificar a tonalidade do azul.

Já para as canetas de feltro pretas, a tinta aparenta ter, como as esferográficas pretas, uma base em compostos roxos, aos quais se acrescentam outros compostos para definir melhor a cor preta. Pode-se também observar que o uso de pigmento para dar cor à tinta deste tipo de instrumento manual de escrita já está a ser aplicado, como se pode comprovar pelo facto da caneta de feltro preta com referência interna FK11 não ter revelado qualquer banda após extração e eluição. Os pigmentos são, de forma geral, praticamente impossíveis de extrair, do papel, com os solventes convencionais.

Da exposição a radiação UV e ensaio de luminescência, tal como para as canetas de ponta de feltro azuis, apenas se verificou a presença de bandas referentes ao composto extraído do papel, como detalhe adicional.

5.3.4 Canetas de tinta permanente

Tal como para as canetas de ponta de feltro, fez-se um teste inicial de extração com DMF para as canetas de tinta permanente. A extração foi bem-sucedida, mas pouco tempo após extração, o extrato tornou-se incolor. Na tentativa de preservar a cor, adicionou-se ácido acético glacial diluído, o que levou à preservação parcial de cor do extrato até à sua eluição.

Com o método de extração definido, passou-se para o teste de eluição. Devido ao reduzido número de amostras de canetas de tinta permanente em estudo, utilizaram-se todas na realização do teste. Como teste inicial utilizou-se a mesma fase móvel que nas eluições das canetas anteriores - Acetato de etilo, Etanol e H₂O. Como se pode verificar pela figura 5.10 e 5.11, obteve-se um perfil de eluição com algumas irregularidades. Estas irregularidades apenas afetaram os primeiros 20mm de eluição, nos quais se verificou uma concentração excessiva no centro da banda da amostra e uma eluição normal nas bordas da mesma, dando origem a uma eluição em forma de “V” ou em alguns casos “U”.

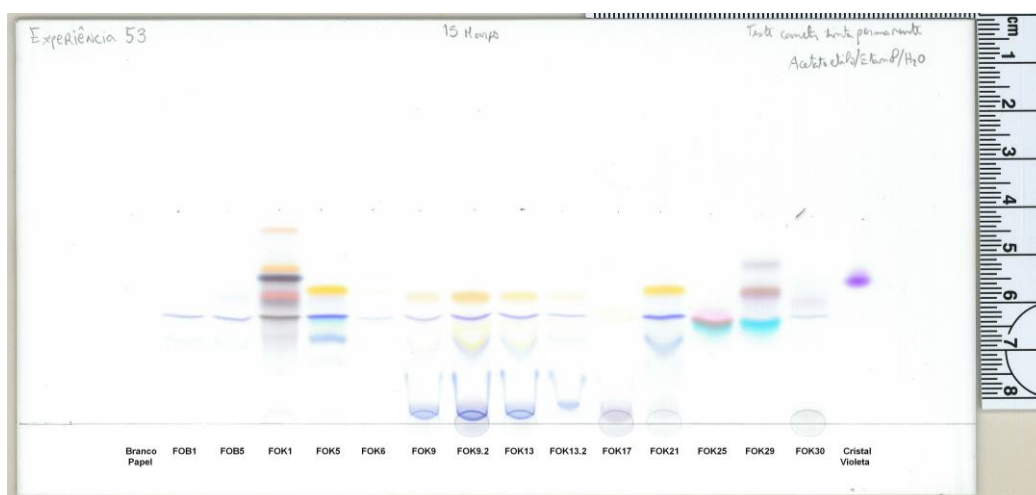


Figura 5.10 – Teste inicial de eluição para as tintas de canetas de tinta permanente.

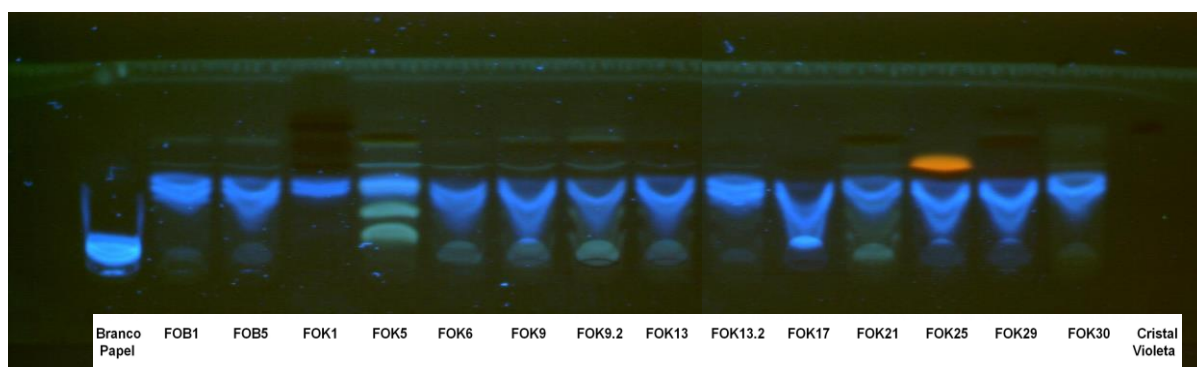


Figura 5.11 – Exposição do teste inicial de eluição para as tintas de canetas de tinta permanente a radiação UV a comprimento de onda de 365nm.

Como é observável, as irregularidades não afetaram todas as amostras de forma igual, sendo a amostra relativa a FOK1 a menos afetada.

De forma a tentar evitar as irregularidades foi realizada uma nova eluição, figura 5.12, utilizando solventes de extração diferentes – Etanol, ácido acético e água. O resultado desta eluição foi pior que o já obtido, pois as irregularidades mantiveram-se mas, como o solvente evaporou-se mais rapidamente que o DMF, as bandas formadas foram mais estreitas, revelando menor detalhe.

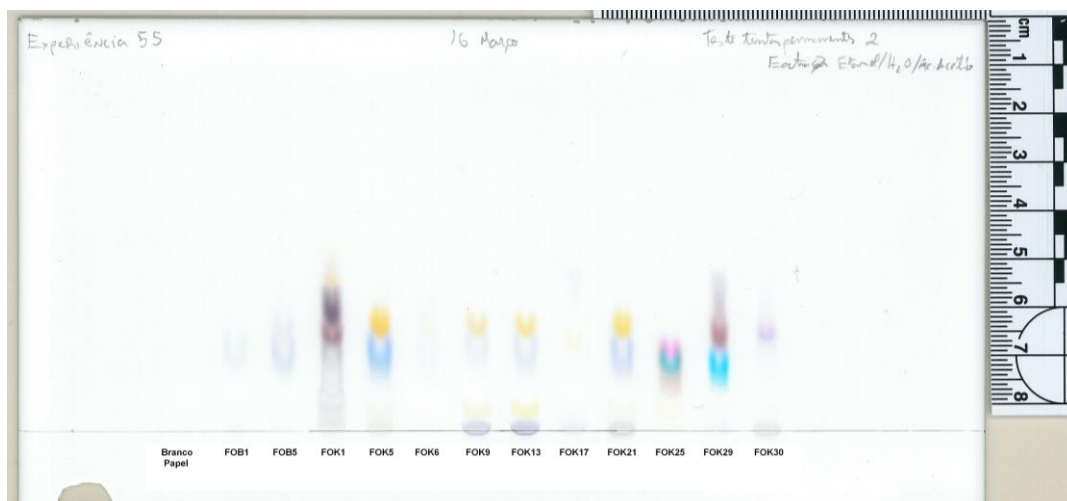


Figura 5.12 – Teste de eluição a tintas de canetas de tinta permanente com fase móvel alternativa.

Como as condições de extração diferentes não exibiram resultados melhores, optou-se por continuar o trabalho experimental com os solventes de extração iniciais. Contudo, para garantir que os valores de R_f das eluições não afetadas pelas irregularidades se mantinham, foi realizado um último teste, no qual se analisa individualmente uma amostra de caneta, uma amostra de corante e uma mistura dos dois. Como se pode verificar na figura 5.13, o corante adicionado não sofre alterações além do erro associado aquando da sua mistura com as amostras de tintas que revelam irregularidades.

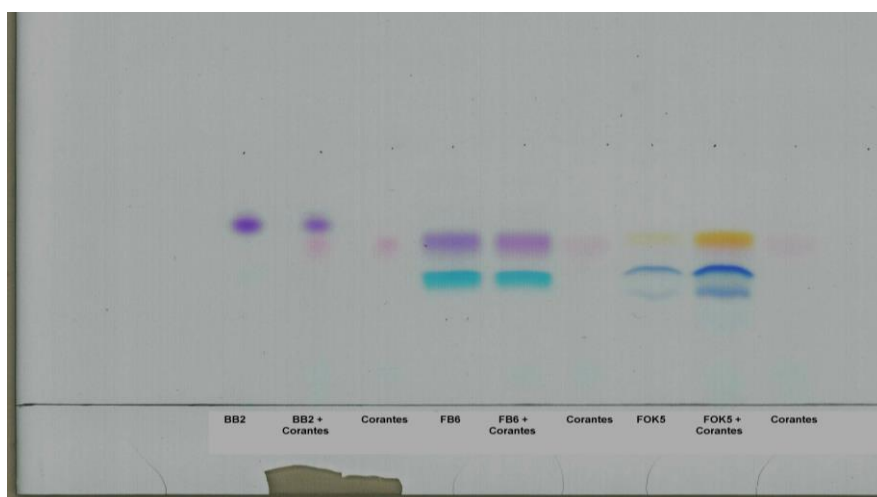


Figura 5.13 – Efeito da presença de irregularidade no valor de R_f de um corante adicionado. (figura escurecida para melhor perceção de cor)

Com os testes de extração e eluição efetuados iniciaram-se os testes de limite de deteção, repetibilidade e reprodutibilidade (Anexo B). Estes foram realizados em simultâneo para as tintas de caneta permanente azuis e pretas, devido ao baixo número de amostras disponíveis e à dificuldade de acesso às mesmas.

Da análise de limite de deteção optou-se pela recolha de 10 x 2mm de amostra, pois apresentava boa discernibilidade visual e sem indícios de concentração excessiva.

Dos ensaios de repetibilidade e reprodutibilidade obtiveram-se os seguintes valores de desvio padrão e desvio padrão relativo:

Tabela 5.21 - Valores referentes aos ensaios de validação para as canetas de tinta permanente

	<i>Repetibilidade</i>		<i>Reprodutibilidade</i>		<i>Reprodutibilidade operadores</i>	
	Análise por placa	Análise por posição	Análise por placa	Análise por posição	Análise por placa	Análise por posição
<i>Desvio padrão</i>	0,019	0,025	0,012	0,024	0,016	0,033
<i>Desvio padrão relativo</i>	4,61%	5,94%	2,82%	5,49%	3,69%	6,81%

Após validação do método de análise, analisaram-se as tintas de canetas de tinta permanente. Contudo, devido à presença das irregularidades mencionadas torna-se difícil calcular os valores de Rf para as bandas afetadas. Deste modo, na tabela 5.22, na qual se apresentam os valores de Rf obtidos, estão marcadas as bandas cujo valor de Rf não pôde ser calculado devido à presença de irregularidades.

Tabela 5.22 -- Valores de Rf para as canetas de tinta permanente azuis de referência interna FOB1 e FOB5 e pretas de FOK1 a FOK30.

	FOB 1	FOB5	FOK1	FOK5	FOK6	FOK9	FOK13	FOK17	FOK21	FOK25	FOK29	FOK30
AMARELO			0,90									
CINZENTO											0,75	
AMARELO			0,72									
AZUL-ESCURO			0,68									
CASTANHO											0,62	
AMARELO				0,62	0,61				0,61			
AMARELO						0,58	0,58					
ALARANJADO			0,60									
ACASTANHADO			0,57									
ROSA ESCURO												0,56
CASTANHO			0,49									
AMARELO								0,48				
AZUL	0,49	0,46		0,50	0,48	0,49	0,48		0,48	*		0,49
AZUL CLARO											0,47	
AMARELO						0,445	NpC					
AZUL	0,40	NpC		0,40	NpC	0,38	NpC		NpC			
AZUL						*	NpC					
VIOLETA								NpC				

NpC – Bandas cujo valor de Rf não pôde ser calculado.

Na zona da eluição demarcada por * o resultado da eluição foi um conjunto, quase formando um gradiente, de bandas de diferentes cores com separação mínima. Estas podem ser aproximadas às seguintes cores e valores de Rf:

Tabela 5.23 – Valores de R_f para a zona de eluição de baixa distinção da caneta de tinta permanente pretas FOK25

	FOK25
ROSA	0,48
VERDE ACASTANHADO	0,44
AZUL CLARO	0,41

De uma forma geral pode verificar-se que, quer as tintas azuis quer as tintas pretas das canetas de tinta permanente, têm como base compostos de cor azul. No caso das tintas pretas, são adicionados compostos de outra cor para dar a tonalidade preta, tal como o observável amarelo. Contudo, é observável o uso de outras misturas de compostos para atingir a cor preta.

Da exposição a radiação UV (Anexo C) pôde observar-se com maior clareza o efeito da irregularidade. Esta aparenta afetar, para além da banda azul, a banda respetiva ao composto extraído do papel. Contudo, sem informação adicional de quais os componentes que constituem estas tintas e qual o composto do papel, não é possível descobrir qual a causa das irregularidades.

5.4 Agrupamento de resultados

Após a caracterização das 167 tintas de instrumentos de escrita em estudo, foi possível observar que as tintas referentes às canetas de gel e *rollerball* não puderam ser analisadas por HPTLC. Das restantes 133, foi possível agrupá-las em diversos grupos de acordo com as semelhanças, no que toca a valores de R_f e cor da banda, observáveis nos seus perfis de eluição:

- Para as esferográficas azuis, das 56 em estudo, foi possível dividi-las em 20 grupos
- Para as esferográficas pretas, das 55, foi possível dividi-las em 17 grupos
- Para as canetas de feltro azuis, das 5, foi possível dividi-las em 5 grupos
- Para as canetas de feltro pretas, das 5, foi possível dividi-las em 4 grupos
- Para as canetas de tinta permanente azuis, das 2, foi possível dividi-las em 1 grupo
- Para as canetas de tinta permanente pretas, das 10, foi possível dividi-las em 8 grupos.

É observável que a quantidade de grupos formados é inferior ao número de amostras em estudo. Isto deve-se às semelhanças nas formulações das tintas de escrita dentro da mesma marca, as amostras BB 3, BB4 e BB5 apresentam o mesmo perfil e são modelos diferentes da marca Bic®, e até mesmo entre marcas, as amostras BB21 e BB151 apresentam perfis de eluição semelhantes mas são de marcas distintas (Pentel® e LINK, respetivamente). Este tipo de distinção por grupo não envolve a saturação da cor observada, que pode estar associada a uma menor concentração do composto associado ao par cor/R_f, pelo que, para um melhor agrupar por qualidades semelhantes, seria necessário saber a composição de cada tinta. Contudo, a aplicação da HPTLC para comparação e distinção de tintas de instrumentos manuais de escrita, nas condições em estudo, verifica-se ser viável.

5.5 Estudo comparativo de placas cromatográficas

Foi realizado, também neste trabalho, um estudo comparativo entre diferentes placas cromatográficas. Todas as placas utilizadas possuem uma camada de sílica gel de espessura de 0,20mm, com tamanho médio de poro de 60Å, volume específico de poro de 0,75mL/g e tamanho de partícula entre os 2 e 10µm⁽²⁰⁾. Neste estudo, utilizaram-se as tintas de instrumentos manuais de escrita envolvidas no processo de validação de cada tipo de instrumento, em cada placa, sempre pela mesma disposição e utilizando o método de extração já validado. Como análise complementar, fez exposição das placas também a radiação UV a 254nm (Anexo C), pois algumas placas possuem indicadores fluorescentes para esse comprimento de onda. As placas utilizadas para a comparação foram:

- Macherey-Nagel®, pre-coated TLC-plates Nano-SIL-20™

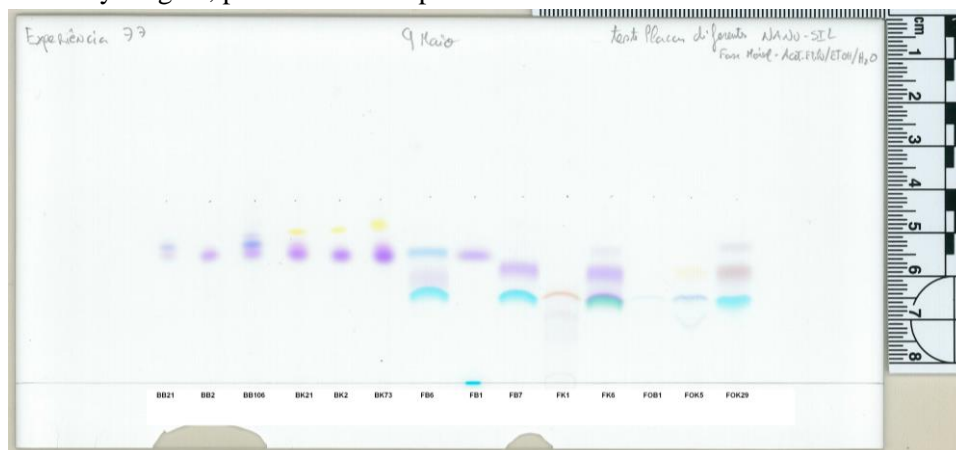


Figura 5.14 – Eluições de tintas de diversos instrumentos manuais de escrita numa placa Nano-SIL-20™

- Macherey-Nagel®, pre-coated TLC-plates Nano-SIL-20 UV254™ – Tem apenas adicionado indicador fluorescente para o comprimento de onda de 254nm.

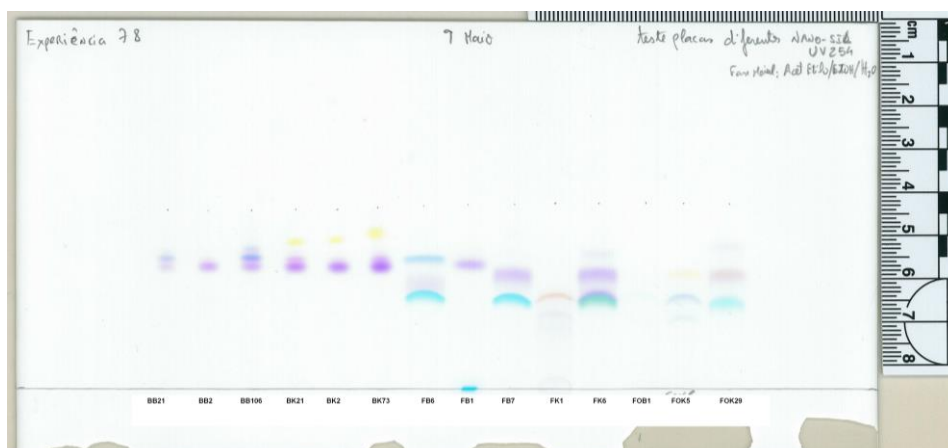


Figura 5.15 - Eluições de tintas de diversos instrumentos manuais de escrita numa placa Nano-SIL-20 UV254™

- Macherey-Nagel®, pre-coated TLC-plates Nano-DURASIL-20™ – placas com maior polaridade face às Nano-SIL-20 e que usam um ligante diferente aumentando a resistência da placa à placa um maior fator de molhabilidade e resistência à água.

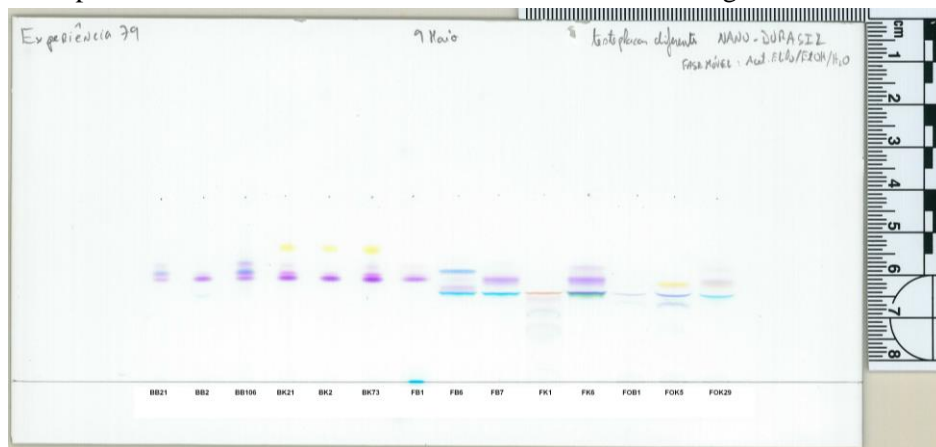


Figura 5.16 - Eluições de tintas de diversos instrumentos manuais de escrita numa placa Nano-DURASIL™

- Macherey-Nagel®, pre-coated TLC-plates Nano-ADAMANT™ – placas com um sistema otimizado de ligantes que proporcionam maior dureza e resistência ao desgaste.

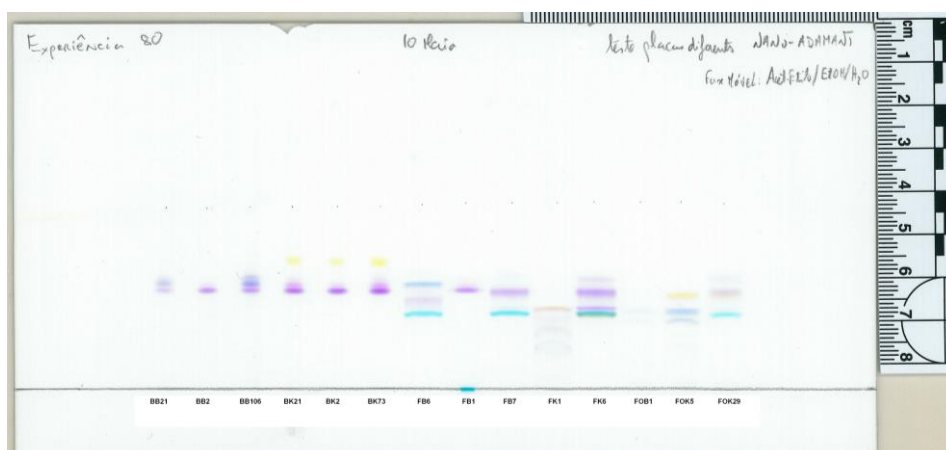


Figura 5.17 - Eluições de tintas de diversos instrumentos manuais de escrita numa placa Nano-ADAMANT™

- Macherey-Nagel®, pre-coated TLC-plates Nano-ADAMANT UV254™ – versão das placas Nano-ADAMANT com indicador fluorescente para o comprimento de onda de 254nm.

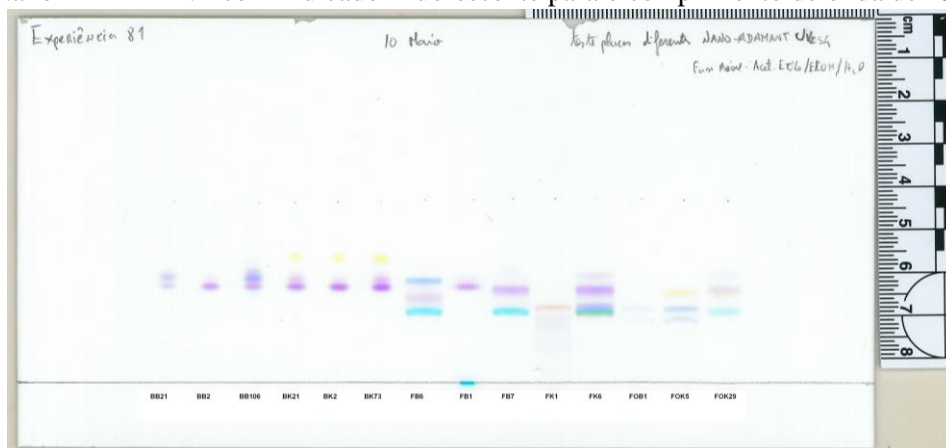
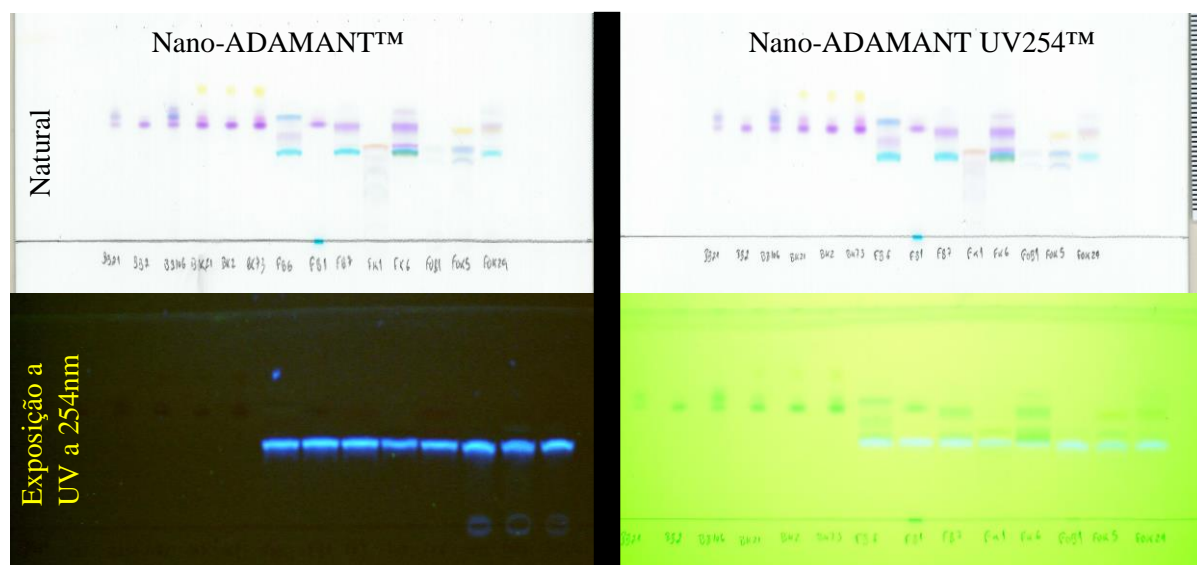


Figura 5.18 - Eluições de tintas de diversos instrumentos manuais de escrita numa placa Nano-ADAMANT UV254™

Da comparação destas diferentes placas é possível afirmar que todas separam as amostras nos mesmos componentes, havendo apenas diferença nos valores de R_f , na definição das bandas e na capacidade de separação de componentes. Da observação dos resultados, pode-se concluir que placas do mesmo tipo mas com ou sem presença de indicador fluorescente apresentam, dentro do erro associado, eluições semelhantes. Também é observável, que as placas Nano-DURASIL-20™ oferecem, nas condições testadas, a melhor resolução e as Nano-ADAMANT™ a melhor separação de componentes.

As versões UV254 apenas possuem um indicador fluorescente que dá uma tonalidade verde à placa cromatográfica, quando esta é exposta a radiação UV a 254nm, ajudando a realçar bandas que não reflitam a radiação, ou de modo mais leigo, que não brilhem e logo que não sejam tão visíveis. No caso destes materiais em estudo, como as bandas visíveis são distinguíveis à vista desarmada e a observação à luz UV é usada para revelar possíveis bandas incolores, o uso de placas com este tipo de indicador não é necessário.

Na figura 5.19 é possível verificar o efeito da presença do indicador fluorescente e as vantagens e desvantagens da sua presença:



Num estudo paralelo, está a ser desenvolvido, por um colega do Instituto Politécnico de Leiria, um programa informático de análise e comparação de imagens. Este pode ser aplicado à nossa base de dados de forma a facilitar e acelerar o processo de comparação de uma amostra não conhecida com as já presentes na base de dados.

Como o programa ainda se encontra em fase de desenvolvimento, ainda não tem interface disponível e as comparações são feitas por linha de comandos. Contudo, foi possível testar o programa, comparando uma placa com o resultado do teste de limite de deteção para a esferográfica azul BB106 com três placas que incluíam amostras dessa esferográfica azul (1, 2 e 3 na tabela 5.24) e outras duas placas que tinham resultados de instrumentos diferentes (4 e 5 na tabela 5.24), na tentativa de testar se o programa deteta a presença do perfil de bandas relativas à amostra BB106.

Tabela 5.24 - Resultados de comparação preliminar de placas cromatográficas utilizando programa informático

#	Placa comparada	Probabilidade de presença (%)
1	Esferográficas azuis – repetibilidade 1	83,10%
2	Esferográficas azuis – repetibilidade 2	82,70%
3	Esferográficas azuis – Análise 1	81,30%
4	Esferográficas pretas – Limite deteção 1	80,83%
5	Canetas de ponta de feltro – Limite deteção 1	78,83%

Como se pode observar, o programa apresentou uma probabilidade de presença de bandas correspondentes à amostra BB106 em placas onde esta está presente com um resultado superior a 80%. Contudo, ainda precisa de alguns ajustes pois obteve dois resultados que, apesar de serem considerados falso positivos, apresentam probabilidades perto dos 80% para placas sem a amostra BB106.

6 Dificuldades experimentais

Durante todo o trabalho experimental foram encontradas diversas dificuldades, para além das inevitáveis e recorrentes de qualquer trabalho laboratorial. Algumas não esperadas mas que não interferiram com o trabalho enquanto outras que tornaram o trabalho menos completo.

Uma das principais dificuldades foi a comunicação com as empresas produtoras dos instrumentos manuais de escrita e das suas tintas. A maior parte destas, quando contactadas sobre informação dos seus produtos, ou não respondiam por completo, ou respondiam mas com informação genérica encontrada no seu *site*. Uma exceção ao caso, foi a Staedtler®, que respondeu cordialmente e deu acesso às informações que dispunham. Contudo, como importam as tintas que usam nas suas canetas, a informação não era a desejada e, quando contactado o fornecedor da Staedtler®, não houve resposta.

A dificuldade não esperada que, felizmente, não interferiu com o trabalho experimental, foi a fragilidade da camada de sílica-gel das placas cromatográficas dos lotes usados mais recentes. Estas placas, após eluição, ficavam quebradiças, principalmente, na zona abaixo da origem. Isto levou a que qualquer contacto com essa zona levasse à queda de uma porção da camada de sílica gel. A dificuldade que trouxe, foi no manuseamento das placas que passou a ser muito mais minucioso. Quando contactada a Macherey-Nagel®, a produtora das placas, fomos informados que o processo de fabrico estava normal e que não tinham recebido qualquer tipo de informação ou queixa no tema.

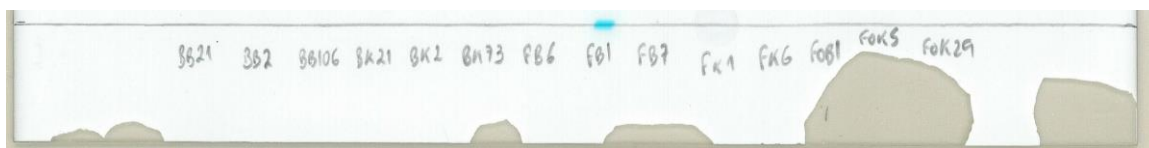


Figura 6.1 - Detalhe da fragilidade da placa cromatográfica após eluição

7 Fatores ambientais e económicos associados

Ao longo do trabalho experimental realizado para esta dissertação foi tido em conta, o impacto ambiental possível com a utilização dos reagentes. Todo o trabalho laboratorial foi realizado, na hotte, para evitar contaminações, e todos os excessos de solventes utilizados recolhidos em recipientes próprios para futura disposição apropriada. Foram, ainda, cumpridas as regras na utilização de equipamento de proteção individual por parte dos operadores.

Um aspeto que podia ter sido melhorado seria a reutilização de placas cromatográficas, cujos resultados, após eluição, não fossem necessários preservar. Para tal seria necessário o desenvolvimento de um método de limpeza e reutilização das placas.

Houve o cuidado de não utilizar, ou minimizar o uso, de reagentes menos apropriados aos operadores, como é o caso da piridina. A sua utilização só seria realizada quando não se verificassem outras alternativas.

Na vertente económica pode-se fazer uma estimativa do gastos que custaria reproduzir este trabalho experimental. Os gastos aqui mencionados, como referido, são estimativas e não terão em conta os gastos que estariam envolvidos com a construção de instalações adequadas à montagem de um laboratório. Estes têm dois tipos de características, gastos fixos e gastos variáveis. Nos gastos fixos temos presentes todo o tipo de material de laboratório que é reutilizável (com ou sem necessidade de lavagem entre usos), enquanto os gastos variáveis consistem em consumíveis e gastos relacionados com serviços (como, entre outros, a água e aquisição e abastecimento de gases). Contudo, nos gastos variáveis não foi possível estimar o peso orçamental da utilização de água e eletricidade, visto o laboratório não ser apenas de uso para a HPTLC e a lavagem de material ser realizada por profissionais não associados ao trabalho experimental.

Tabela 7.1 - Estimativa para os gastos fixos relacionados com o trabalho experimental

Equipamento/objeto	Custo /€
CAMAG® Linomat 5™	19000.00
CAMAG® AMD 2™	14000.00
Computador completo e compatível com Linomat 5 e AMD 2	400.00
Conjunto de erlenmeyers (de 5mL a 25mL)	240.00
Conjunto de gobelés de diferentes volumes (5-50mL)	260.00
Tubos de ensaio pequenos (3mL) x 3800	93.20
Suporte de tubos de ensaio x 5	77.40
Conjunto de pipetas volumétricas (1, 2 e 5mL)	30.00
Pompetes x 2	16.40
Conjunto de provetas (10 e 25mL)	40.00
Pipetas de Pasteur e puxadores adequados	25.00

Conjunto de balões volumétricos (50mL)	100.00
Escala fotográfica	6.00
Impressora multifunções	350.00
VSC 5000™ + PC	5000.00
Frascos de recolha de solventes (5L)	60.00
Termostato/termómetro/humidade	42.20
Espátulas x 3	8.70
Furador com tapete de proteção	50.00
Balança analítica, 120:0,0001 g	914.00
Equipamento de proteção pessoal (bata + óculos)	50.00
Total	39351€

Tabela 7.2 - Estimativa para os gastos fixos relacionados com o trabalho experimental

Consumível	Custo /€
1L Dimetilformamida	90.00
2.5L Água destilada	38.50
1L Etanol Absoluto	95.00
1L Metanol	27.00
1L Propanol para HPLC	93.00
1L Butanol para HPLC	75.60
1L n-Hexano	89.20
1L Tolueno	59.20
1L Acetona	51.60
1L Ácido acético glacial	42.50
1L Acetato de etilo	100.00
100mL Tetrahydrofurano	59.70
Rodamina B Teor 80% descontinuado – 25g de 95%	33.00
Violeta de metilo 2B – 25g 75%	44.50
Azul vitoria B 25g 85%	35.00
Violeta de cristal 50g	72.20

Azul-de-metileno trihidratado 25g	54.90
Ácido azul 1 – 50mg	119.00
Azul vitória Puro BO 90%	143.50
Azul de metilo 25g	60.90
Solvente azul 38 25g	56.60
Azul patente VF (50%) 25g	67.30
Violeta de metilo B base 25g 85%	58.90
Hematoxilina 25g	125.00
Placas cromatográficas NANO-SIL x100	987.14
Dossier x 5	10.00
Papel inacópia 1 resma	5.00
Papel absorvente x 4rolos	De 10 a 147
Luvas descartáveis (pack de 100)	6
Rolo de Parafilm	30
Total	2877,24
Canetas	Indeterminado*

*a aquisição de canetas foi mistura de aquisições privadas com doação ao laboratório e compras diretas, pelo que não é possível estimar o custo das suas aquisições.

Os gases utilizados neste trabalho experimental foram o azoto e ar pressurizados. Enquanto o azoto se pode estimar ter um preço de 80€ por botija de 50L, o ar pressurizado pode ser obtido de duas formas – botija (cujo preço ronda os 5€/L) ou utilização de um compressor próprio (cujo preço deverá ser estimado tendo em conta todos os possíveis trabalhos experimentais que possam vir a ser realizados no laboratório para determinar as características e o preço do mesmo). Quando a aquisição de gases é feita por botija, normalmente é preciso formar um contrato entre o laboratório e a empresa abastecedora. Contrato este que tem diferentes variáveis em conta que afetaram o preço final. Ainda associado ao uso de gases, será a necessidade de formação de um outro contrato para manutenção das condutas dos gases, pois qualquer fuga existente aumentará o custo anual.

8 Conclusão e trabalhos futuros

O trabalho experimental efetuado veio confirmar a robustez da HPTLC como técnica analítica utilizada. Sendo uma técnica já muito conhecida e de utilidade em muitas áreas, foi possível verificar que se trata de uma técnica fidedigna, com desvio padrão relativo nos valores de R_f baixo aliado a separações e resoluções de bandas para os componentes das tintas. Estes fatores tornam a HPTLC uma boa técnica para comparação à vista desarmada, pois a visão humana consegue corrigir automaticamente a gama de erros associados. Contudo, para comparação de amostras será sempre melhor metodologia a eluição das amostras desconhecidas lado-a-lado com as possíveis correspondências. Neste aspeto, poder-se-á, procurar a cooperação da indústria de tintas de instrumentos manuais de escrita para o desenvolvimento de uma padrão interno que possa ser usado como amostra de referência, ao se eluir em simultâneo com amostras desconhecidas. Esta cooperação também poderá aprofundar os conhecimentos obtidos com esta técnica.

A base de dados criada com as análises realizadas, apesar de simples, apresenta elevado grau de confiança, pelo que poderá vir a ser uma mais-valia aquando da análise de possíveis tintas de escrita manual, não identificadas, que possam surgir. Esta base de dados, no entanto, necessitará de constante atualização, pois a composição das tintas dos instrumentos em causa encontra-se em constante evolução. Neste sentido, como projeto futuro e mesmo a nível internacional, poder-se-ia tentar formar protocolos de interajuda entre instituições de educação superior, laboratórios forenses e, quiçá, as empresas produtoras das tintas, de modo a expandir a base de dados e mantê-la a par da inovação no setor.

Neste trabalho experimental, fez-se ainda um pequeno estudo sobre o efeito do envelhecimento nos resultados das análises, do qual se verificou a não alteração de resultados quando as amostras são guardadas, ao longo do tempo, ao abrigo da luz. Fica como proposta de investigação futura, um estudo dos vários efeitos que afetem as tintas de instrumentos manuais de escrita, o efeito nos documentos e os resultados da análise às mesmas. Este estudo poderá englobar, entre outros, o fator envelhecimento, a humidade, o calor e a exposição à luz solar ou a luz artificial.

No estudo realizado na parte final do trabalho experimental, foi verificada a existência de placas cromatográficas que proporcionam melhores separações e resoluções de banda. De uma maneira geral pôde-se concluir que as placas Nano-DURASIL™ apresentam a melhor relação separação/resolução, pelo que fica como possibilidade, como investigação futura, a caracterização das tintas estudadas utilizando este tipo de placa. Em simultâneo, poder-se-ia tentar desenvolver um método analítico que envolvesse apenas uma mistura de solventes para extração universal e apenas uma fase móvel, globalizando os resultados obtidos, e possibilitando a análise de até a mais incógnita amostra de tinta.

Foi com algum desgosto que o contacto com empresas produtoras dos instrumentos manuais de escrita e das suas tintas não teve sucesso, pois, a informação e conclusões que se poderiam tirar a partir das eluições obtidas seria de maior valor intelectual, e poderia ter ajudado a resolver o problema das irregularidades encontradas nas análises as tintas de canetas de tinta permanente.

Fica como observação adicional, tirada do resultado dos testes associados à extração de tintas de canetas de gel ou *rollerball*, que estas canetas, aparentemente, são das melhores a utilizar para preservar os dados que se escrevam em papel, visto que mais depressa o papel se desgasta, que a tinta é extraída.

9 Referências bibliográficas

- 1) Ezcurra, M. et al., *Analytical methods for datin modern writing instrument inks on paper*, Forensic Science International 197 (2010)
- 2) Maria Luisa Gómez González, *Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte*, Ministerio de Cultura, Dirección General de Bellas Artes y Archivos, Instituto de Conservación y Restauración de Bienes Culturales, Madrid, (1994)
- 3) Vogt, C. et al, *Separation, comparison and identification of fountain pen inks by capillary electrophoresis with UV-visible and fluorescence detection and by proton-induced X-ray emission*, Journal of Chromatography, 1997, 781, 391-405
- 4) ENFSI, *Best Practice Manual for the Forensic Examination of Handwriting*, ENFSI-BPM-FHX-01, Version 01-November 2015
- 5) Legislação LPC-PJ
<http://www.policiajudiciaria.pt/PortalWeb/page/%7BE4C7E719-C051-45E5-8BFD-57970F2C4F3F%7D> (consultado a 18-09-2016)
- 6) Organograma oficial da Polícia Judiciária
<http://www.policiajudiciaria.pt/PortalWeb/page/%7B293F38D3-2D50-4767-B486-597BBFC14446%7D> (consultado a 18-09-2016)
- 7) J. Siegel, P. Saukko, G. Knupfer, *Encyclopedia of Forensic Science*, 2nd revised edition, Academic Press, Londres, (2000)
- 8) R. Brunelle, K. Crawford, *Advances in the Forensic Analysis of Writing Ink*, Charles C. Thomas Publisher, LTD, Estados Unidos da América, (2003)
- 9) C. Poole, *Instrumental Thin-Layer Chromatography*, Elsevier, (2014)
- 10) D. Crown, J. Conway, P. Kirk, *Differentiation of Blue Ballpoint Pen Inks*, Journal of Criminal Law and Criminology, 1961, 52, 338-343
- 11) M. Quigley, H. Qi, *Forensic Examination of Pen Inks*, Journal of Chemical Education, 1991, 68 (7),596-597.
- 12) J. Wilson, G. Laporte, A. Cantu, *Differentiation of Black Gel Inks Using Optical and Chemical Techniques*, Journal of Forensic Sciences, 2004, 49 (2), 1-7
- 13) C. Wyermann, R. Marquis, W. Mazzella, B. Spengler, *Differentiation of Blue Ballpoint Pen Inks by Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry and High-Performance Thin-Layer Chromatography*, Journal of Forensic Sciences, 2007, 52 (1), 216-220
- 14) D. Djozan, T. Baheri, G. Karimian, M. Shahidi, *Forensic discrimination of blue ballpoint pen inks based on thin layer chromatography and image analysis*, Forensic Science International, 2008, 179, 199-205
- 15) L. Lee, M. Hakim, A. Ishak, *The Analysis of Dyes in Black Ballpoint Pen Inks using High Performance Thin Layer Chromatography*, Malaysian Journal of Forensic Sciences, 2014, 5 (2), 22-26
- 16) A. Hosu, B. Pop, C. Cimpoiu, *The Forensic Analysis of Pigments from Some Inks by HPTLC*, Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, 2015, 38 (11), 1109-1112
- 17) C. Neumann, P. Margot, *New Perspectives in the use of ink evidence in forensic science: Part I. Development of a quality assurance process for forensic ink analysis by HPTLC*, Forensic Science International, 2009, 185, 29-37
- 18) C. Neumann, P. Margot, *New Perspectives in the use of ink evidence in forensic science Part II. Development and testing of mathematical algorithms for the automatic comparison of ink samples analysed by HPTLC*, Forensic Science International, 2009, 185, 38-50

- 19) C. Neumann, P. Margot, *New Perspectives in the use of ink evidence in forensic science Part III: Operational applications and evaluation*, Forensic Science International, 2009, 192, 29-42
- 20) Informação sobre placas Cromatográficas:
 - Nano-SIL™ – <http://www.mn-net.com/tabid/5632/default.aspx> (consultado a 18-09-2016)
 - Nano-DURASIL™ – <http://www.mn-net.com/tabid/7139/default.aspx> (consultado a 18-09-2016)
 - Nano-ADAMANT™ – <http://www.mn-net.com/tabid/7138/default.aspx> (consultado a 18-09-2016)

Anexos

A Tabelas de identificação de instrumentos manuais de escrita por referência interna.

Linha branca indica que o instrumento não tem marca própria.

Tabela A.1 – Identificação da marca e modelo das esferográficas envolvidas no trabalho experimental

Esferográfica Azul			Esferográfica preta		
Referência interna	Marca	Modelo	Referência interna	Marca	Modelo
BB1	BIC	E-O-30	BK1	BIC	Z-E-17
BB2	BIC	U-E-08	BK2	BIC	E-O-32
BB3	BIC	P-F-26	BK3	BIC	H-E-5
BB4	BIC	N-H-9	BK4	BIC	I-H-30
BB5	BIC	T-G-4	BK5	BIC	I-H-6
BB6	BIC	T-G-10	BK6	BIC	SOFT Feel Med. USA
BB7	BIC	A-H-10	BK7	BIC	Cristal Grip (Q-H-11)
BB8	BIC	Cristal GRIP (Q-H-19)	BK8	BIC	ATLANTIS 1.2
BB9	BIC	ATLANTIS	BK9	BIC	Cristal Sytlus (T-L-03 Tunisia)
BB21	Pentel	Superb (BK77)	BK21	Pentel	Superb (BK77)
BB22	Pentel	Star V (BK66)	BK22	Pentel	STAR V
BB31	Linha Branca	Estetica Dental Lopez (Espanha)	BK23	Pentel	Superb (BK77)
BB32	Linha Branca	I RISO	BK31	Linha Branca	STAPLES (traço de 0,7mm)
BB33	Linha Branca	www.FCT.unl.pt	BK32	Linha Branca	Note it
BB34	Linha Branca	Caixa Geral de Depósitos	BK33	Linha Branca	Note it
BB35	Linha Branca	Caixa Geral de Depósitos – Banco da EXPO 98 Lisboa	BK34	Linha Branca	USO
BB36	Linha Branca	Caixa Geral de Depósitos – Banco da EXPO 98 Lisboa	BK35	Linha Branca	Grupo Banco Espirito Santo (BES)
BB37	Linha Branca	Caixa Geral de Depósitos – Banco da EXPO 98 Lisboa	BK36	Linha Branca	IP ST – Instituto Português do Sangue e da Transplatação, IP
BB38	Linha Branca	Caixa Geral de Depósitos – Banco da EXPO 98 Lisboa	BK37	Linha Branca	N/A
BB39	Linha Branca	Caixa Geral de Depósitos – Banco da EXPO 98 Lisboa	BK38	Linha Branca	N/A
BB40	Linha Branca	Grupo Banco Espirito Santo (BES)	BK39	Linha Branca	CS – www.cs-hoteis.com
BB41	Linha Branca	Note it	BK40	Linha Branca	Sapo.pt
BB42	Linha Branca	Note it	BK41	Linha Branca	Note it (esferográfica cristal preta)
BB43	Linha Branca	Note it	BK42	Linha Branca	CA Crédito Agrícola
BB44	Linha Branca	Sagres-Companhia de Seguros s.a.	BK43	Linha Branca	Novo Banco
BB45	Linha Branca	Estúdio Fotográfico, Lda	BK44	Linha Branca	BPI (Banco Português de Investimento)

BB46	Linha Branca	STAPLES (traço de 0,7mm)	BK45	Linha Branca	STAPLES – Comfort STIC 1.0
BB 47	Linha Branca	Note it	BK46	Linha Branca	STAPLES – Comfort STIC 1.0
BB48	Linha Branca	USO	BK47	Linha Branca	N/A
BB49	Linha Branca	IBEROSTAR, Hotels & Resorts (Tunisia)	BK71	Pelikan	STICK
BB50	Linha Branca	C A1	BK72	Pelikan	N/A
BB51	Linha Branca	STAPLES – REVU	BK73	Pelikan	STICK
BB52	Linha Branca	Santander Tota	BK81	Paper Mate	Comfort Mate MED.
BB53	Linha Branca	STAPLES – Comfort STIC 1.0	BK82	Paper Mate	Ink Joy 100 1.0 (Ponta: 1,0mm)
BB54	Linha Branca	KEESING Technologies	BK83	Paper Mate	Replay U.S.A.
BB55	Linha Branca	Laborspirit, Lda	BK91	Mab	N/A
BB56	Linha Branca	Techno Spec	BK92	Mab	N/A
BB57	Linha Branca	N/A	BK101	Plus B-2	Traço 0,7mm
BB81	Uni Mitsubishi Pencil	Lakubo (uni SG-100 (07) blue)	BK106	Office Cover	ASTRO (Ponta: 1,0 mm)
BB91	Paper Mate	Ink Joy 1,0M (ponta: 1,0mm)	BK111	RTC	N/A
BB101	Corvina	WH-T (ponta: 1,0mm)	BK112	RTC	N/A
BB102	Corvina	51 (ponta: 1,0mm)	BK116	Unix	Unix 2001-TC Point 0,7 – Italy
BB106	Reynolds	Medium 048	BK121	Epene	Ball point pen EP01-0108
BB116	Molin	Twisty	BK122	Epene	Ball point pen EP01-0108
BB121	ACVILA	FINE 039	BK126	Fegol	Cristal Line 1
BB126	Lecce Pen	N/A	BK131	Q-CONNECT	Ponta 0,7mm
BB127	Lecce Pen	N/A	BK136	Uni Mitsubishi Pencil	Lakubo (Uni SG-100(07) black)
BB128	Lecce Pen	N/A	BK137	Uni Mitsubishi Pencil	Lakubo fine (uni Mitsubishi SA-G JAPAN 45)
BB131	RTC	N/A	BK146	Parker	Ball Pen Refill (Fine)
BB132	RTC	N/A	BK151	WATERMAN	STANDARD MAX. (Moyenne/medium)
BB136	Office Cover	ASTRO (ponta: 1,0mm)	BK156	A.G. Spalding Bros.	N/A
BB141	Pelikan	N/A	BK161	Monte Lema	Ink Dokumental
BB151	LINC	Glycer Fine	BK166	AURORA	Tungsten long-life refill
BB156	Stabilo	Galaxy 818 M	BK171	Rotring	N/A
BB161	A.G. Spalding Bros.	N/A	BK176	Fisher Space Pen	Black Med. Refill Send
BB166	WATERMAN	STANDARD MAX (Moyenne/medium)			

Tabela A.2 – Identificação da marca e modelo das canetas de gel ou rollerball envolvidas no trabalho experimental

Caneta de gel ou <i>rollerball</i> azul			Caneta de gel ou <i>rollerball</i> preta		
Referência interna	Marca	Modelo	Referência interna	Marca	Modelo
LB1	BIC	Cristal Gel + Medium	LK1	BIC	Cristal Gel + Medium
LB11	Pentel	K108 Hybrid roller (K108-MC)	LK11	Pentel	K106 Hybrid roller
LB21	Linha Branca	Note it 0.7 (esferográfica gel)	LK21	Linha Branca	Note it 0.7 (esferográfica gel)
LB22	Linha Branca	Note it (esferográfica tinta gel)	LK22	Linha Branca	Note it (esferográfica tinta gel)
LB23	Linha Branca	30457	LK23	Linha Branca	30457
LB24	Linha Branca	30457	LK24	Linha Branca	30457
LB25	Linha Branca	30457	LK25	Linha Branca	UNITED OFFICE Rollerball 0.7
LB26	Linha Branca	30457	LK41	STAEDTLER	Gel Roller 465 Fine Point 0,25
LB27	Linha Branca	UNITED OFFICE Rollerball 0.7	LK51	ZEBRA	J-Roller Medium 0,7 (JAPAN E222)
LB41	Paper Mate	Gel –Roller XF (0,5mm) D8	LK61	PILOT	PILOT V BALL 05
LB51	PILOT	PILOT V BALL 05	LK71	Uni Mitsubishi Pencil	Uni-ball fine DELUXE (UB-177)
LB61	Uni Mitsubishi Pencil	Uni-ball fine DELUXE (UB-177)	LK72	Uni Mitsubishi Pencil	Uni-ball Signo (UM-100 JAPAN 89)
LB62	Uni Mitsubishi Pencil	Uni-ball Signo (UM-100 JAPAN 136 (UM-100 .64))	LK73	Uni Mitsubishi Pencil	Uni-ball eYe fine (UB-157 BLACK)
LB63	Uni Mitsubishi Pencil	Uni-ball Signo (UMN-207F BLUE)	LK74	Uni Mitsubishi Pencil	Uni-ball Signo (UMN-207F BLACK)
LB64	Uni Mitsubishi Pencil	Uni-ball eYe micro (UB-150 BLUE)	LK75	Uni Mitsubishi Pencil	Uni-ball eYe micro (UB-150 BLACK)
LB65	Uni Mitsubishi Pencil	Uni-ball Signo (UM-120 (0.5) BLUE JAPAN G29)	LK76	Uni Mitsubishi Pencil	Uni-ball Signo (UM-120 (0.5) BLACK JAPAN G32)
LB71	Parker	Roller ball Refill 0,8mm Blue Medium	LK81	Parker	Roller ball Refill 0,8mm Black Medium

Tabela A.3 – Identificação da marca e modelo das canetas de ponta de feltro envolvidas no trabalho experimental

Caneta de Feltro azul			Caneta de Feltro preta		
Referência interna	Marca	Modelo	Referência interna	Marca	Modelo
FB1	BIC	Metal point	FK1	Paper Mate	Flair Original M
FB6	Paper Mate	2000 Roller	FK6	Linha Branca	Grupo Banco Espírito Santo (BES)
FB7	Paper Mate	Flair Original M	FK7	Linha Branca	Note it (marcadores de escrita nylon)
FB11	Ergo marker	CD/DVD FINE LINER 4001 0.7mm	FK8	Linha Branca	Fibra liner-ponta de fibra de 1mm (LUS I HF - LINE)
FB16	Linha Branca	Note it (marcadores de escrita nylon)	FK11	Rotring	Tikky Graphic 0.5 (pigmented ink)

Tabela A.4 – Identificação da marca e modelo das canetas de tinta permanente envolvidas no trabalho experimental

Caneta de tinta permanente Azul			Caneta de tinta permanente preta		
Referência interna	Marca	Modelo	Referência interna	Marca	Modelo
FOB1	HERO	202 (60mL)	FOK1	HERO	Black Ink 204 (Glass bottle 60mL)
FOB5	Pelikan	LEVEL (tinta:329441)	FOK5	LAMY	Tinta preta (50mL)
			FOK6	LAMY	Caneta de tinta permanente: marca Rotring, modelo Levenger
			FOK9	Parker	Quink (SOLV-X)
			FOK13	WATERMAN	Tinta preta (50mL)
			FOK17	Cross	Tinta preta (62,5mL)
			FOK21	AURORA	Aurora 88
			FOK25	Mont Blanc	Tinta com Super Cleaner SC21
			FOK29	Pelikan	LEVEL (tinta:329524)
			FOK30	Pelikan	Negro brilhante permanente 4001

B Registo digital do resultado das eluições

O registo digital dos resultados das eluições encontra-se dividido por tipo, subtipo e tipo de análise.

B.1 Esferográficas

B.1.1 Esferográficas azuis

B.1.1.1 Análises de limite de deteção

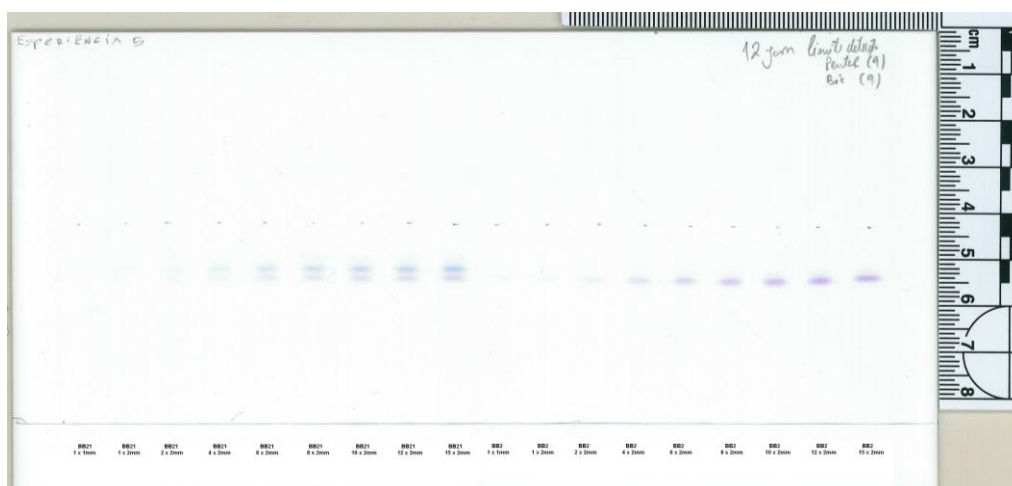


Figura B.1 - Resultado da análise de limite de deteção utilizando as esferográficas BB21 e BB2

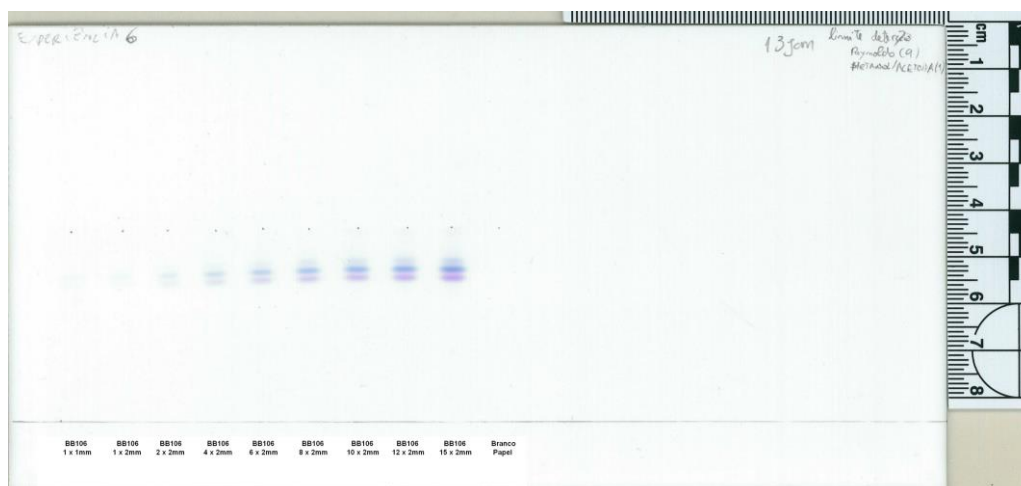


Figura B.2 - Resultado da análise de limite de deteção utilizando a esferográfica BB106 e amostra de papel sem presença de tinta

B.1.1.2 Análises de repetibilidade

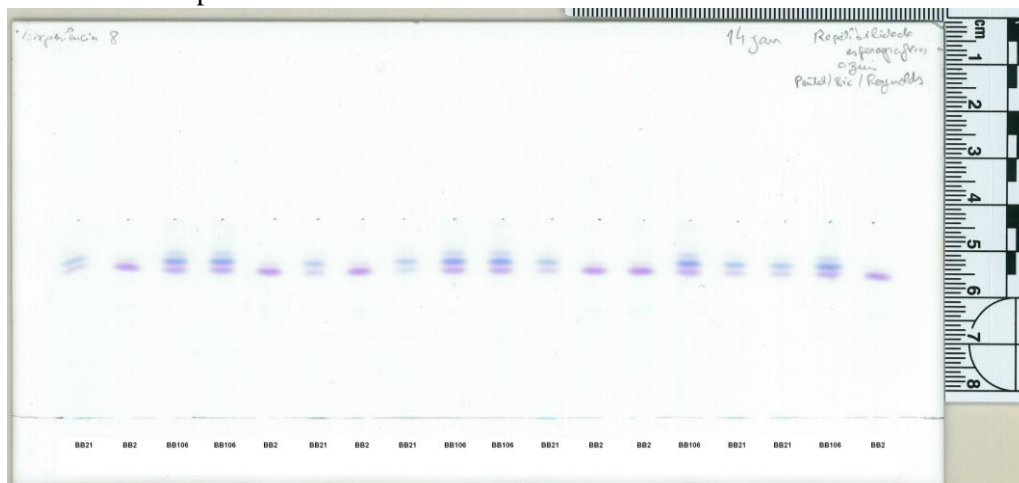


Figura B.3 - Resultado da primeira análise de teste de repetibilidade utilizando as esferográficas BB2, BB21 e BB106

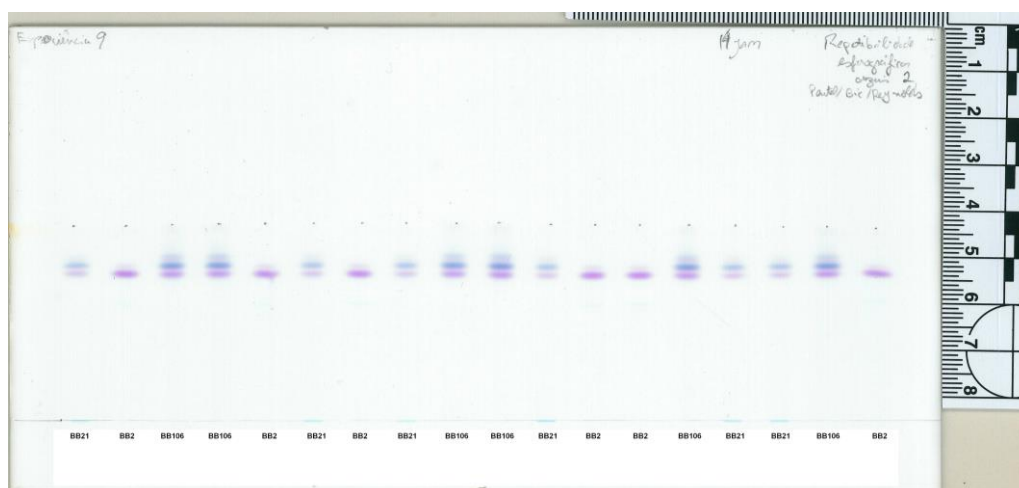


Figura B.4 - Resultado da segunda análise de teste de repetibilidade utilizando as esferográficas BB2, BB21 e BB106

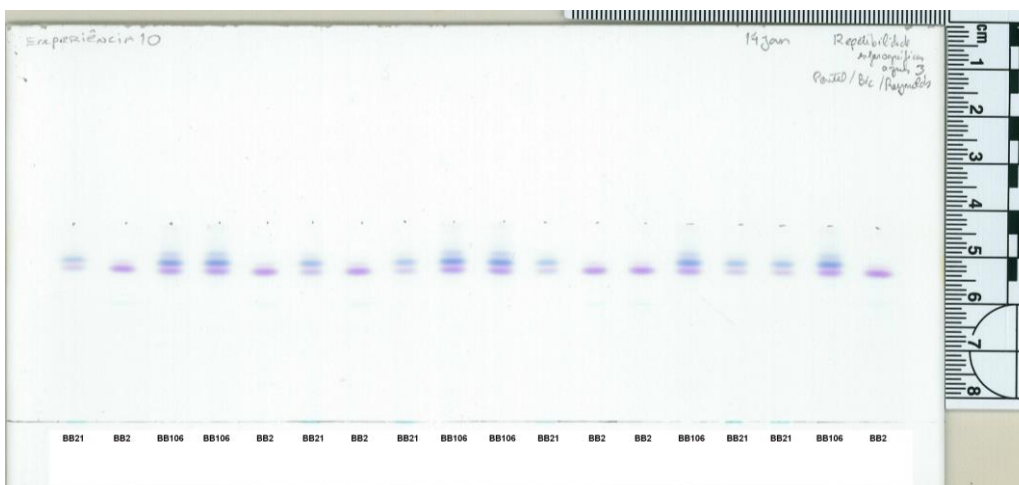


Figura B.5 - Resultado da terceira análise de teste de repetibilidade utilizando as esferográficas BB2, BB21 e BB106

B.1.1.3 Análises de reprodutibilidade

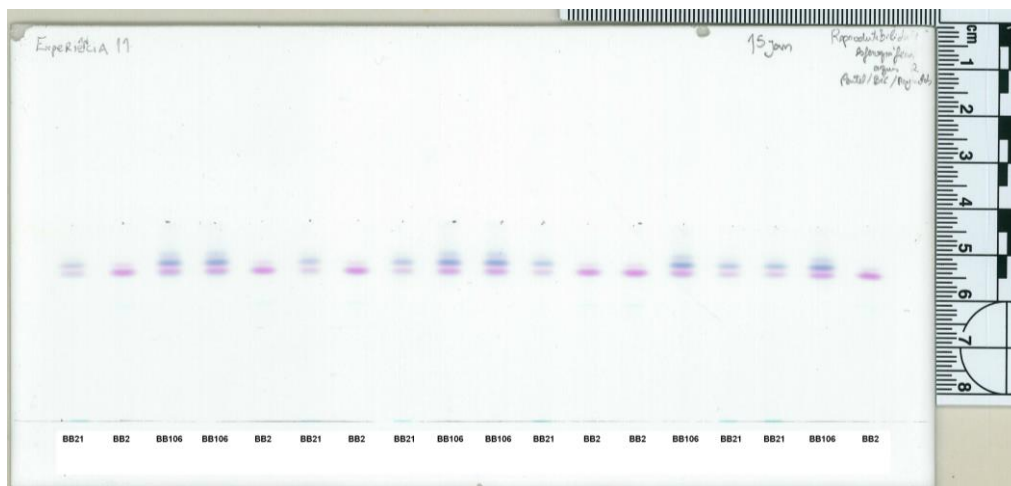


Figura B.6 - Resultado do segundo dia de teste de reprodutibilidade utilizando as esferográficas BB2, BB21 e BB106

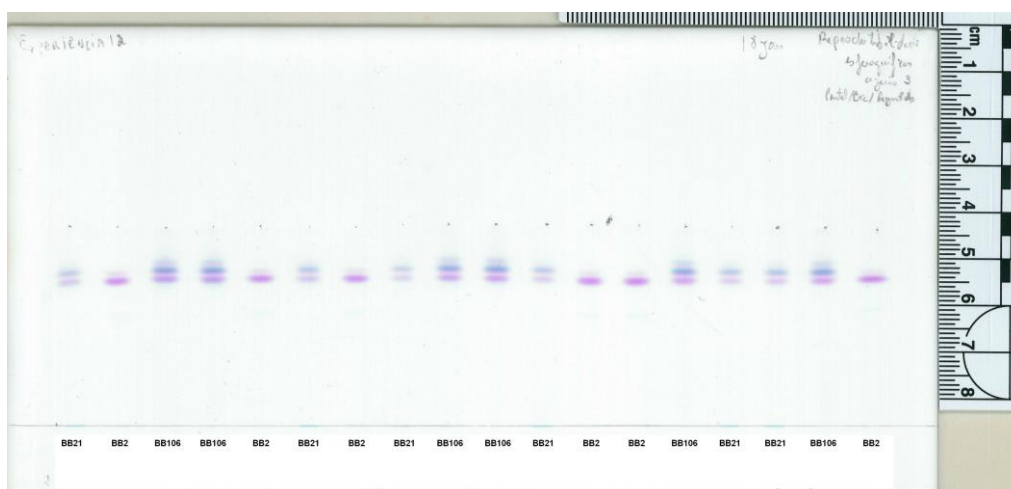


Figura B.7 - Resultado do terceiro dia de teste de reprodutibilidade utilizando as esferográficas BB2, BB21 e BB106

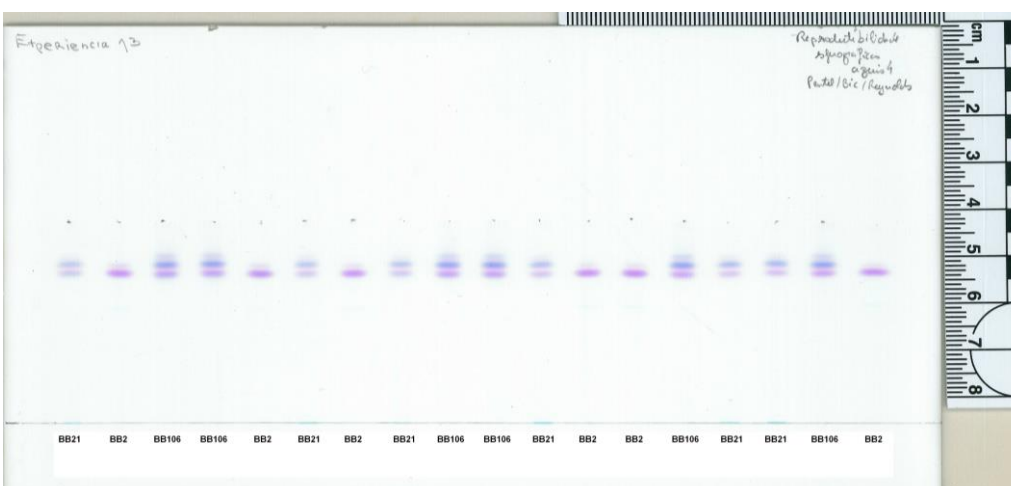


Figura B.8 - Resultado do quarto dia de teste de reprodutibilidade utilizando as esferográficas BB2, BB21 e BB106

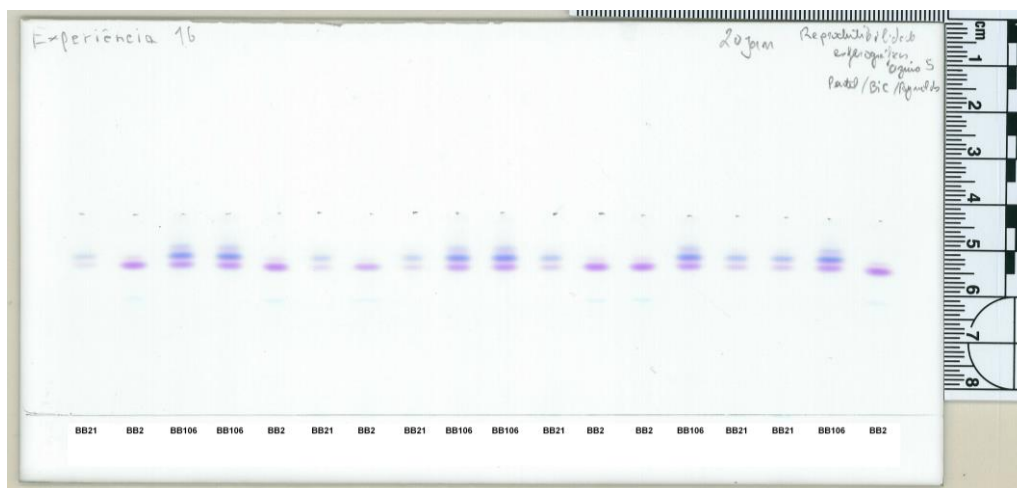


Figura B.9 - Resultado do quinto dia de teste de reprodutibilidade utilizando as esferográficas BB2, BB21 e BB106

B.1.1.4 Análises de reprodutibilidade de operadores

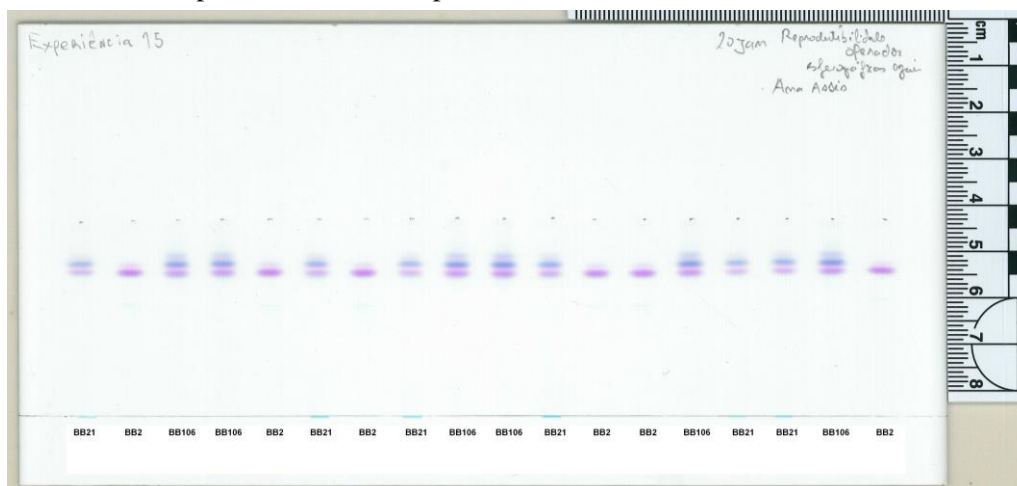


Figura B.10 - Resultado da análise realizada pelo operador 2 utilizando as esferográficas BB2, BB21 e BB106

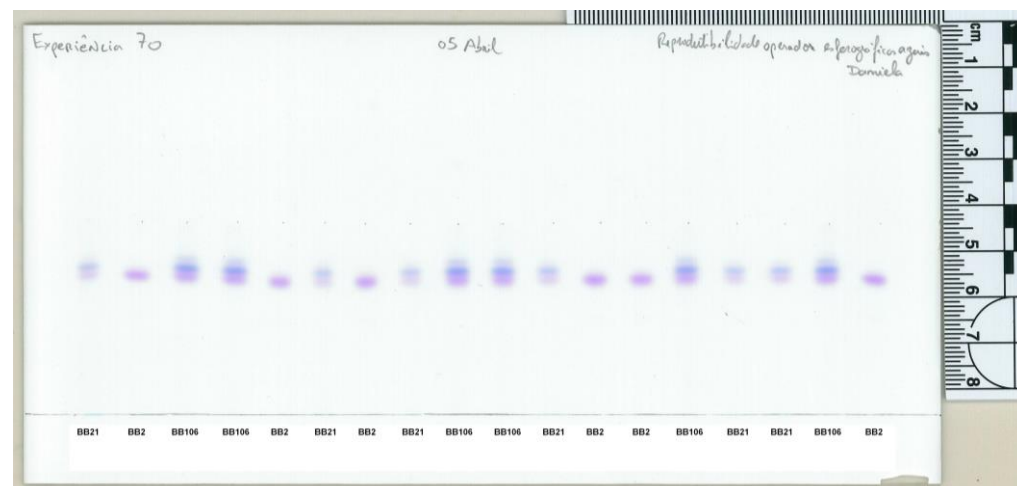


Figura B.11 - Resultado da análise realizada pelo operador 3 utilizando as esferográficas BB2, BB21 e BB106

B.1.1.5 Análise das tintas de esferográficas azuis

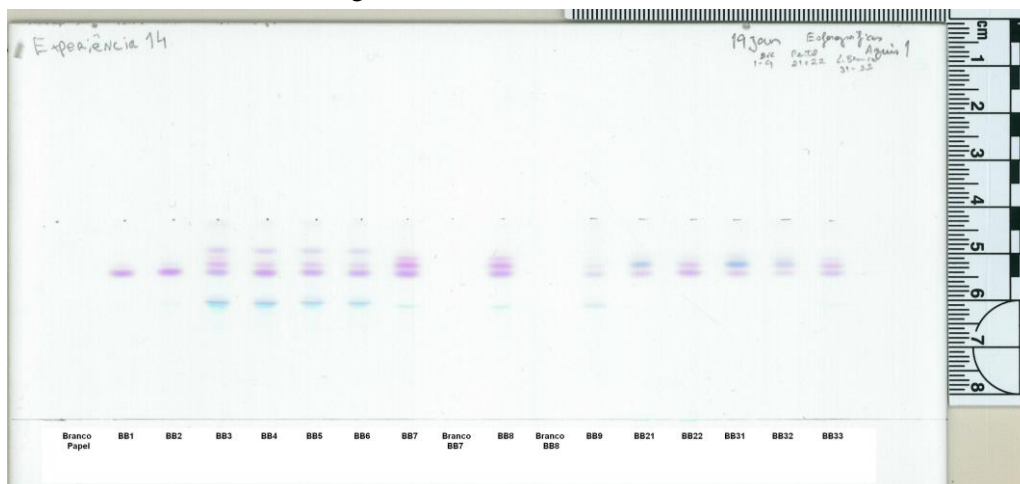


Figura B.12 – Resultado da análise das tintas das esferográficas azuis de referência interna BB1 a BB33

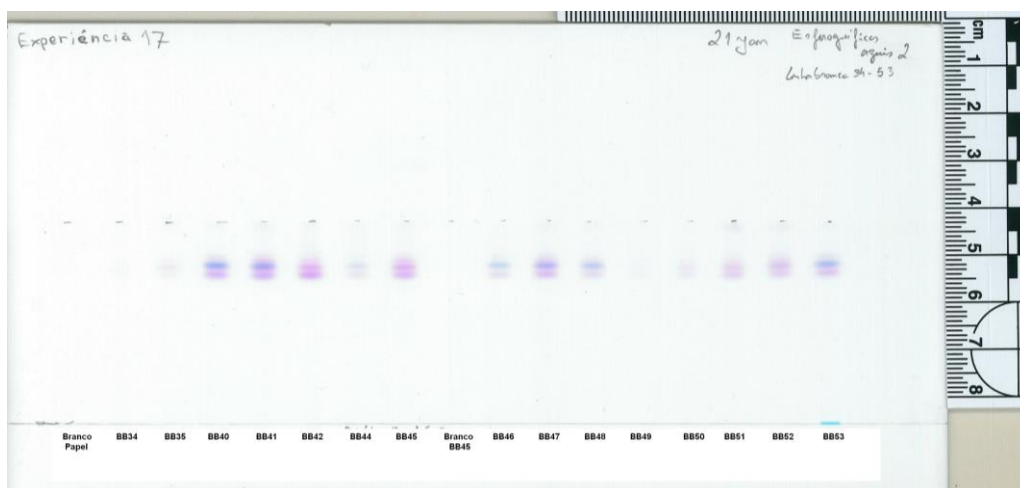


Figura B.13 – Resultado da análise das tintas das esferográficas azuis de referência interna BB34 a BB53

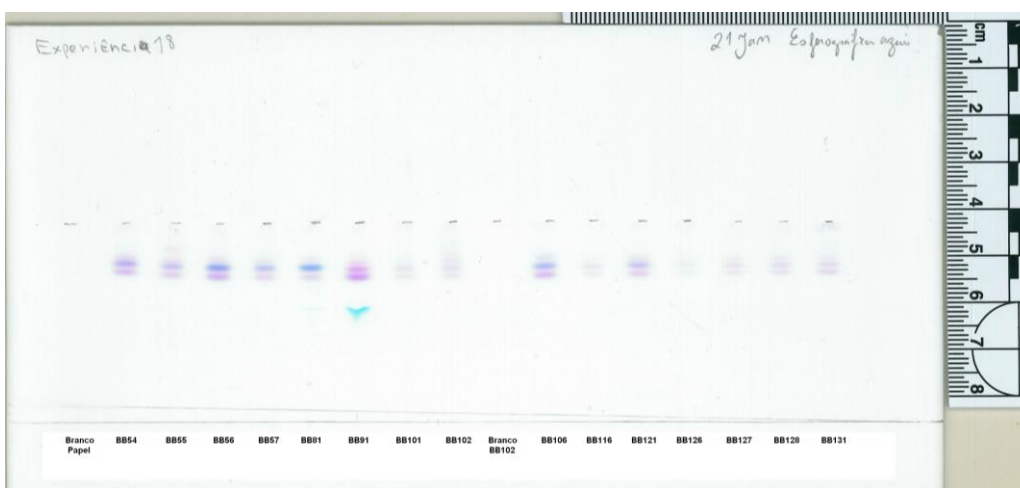


Figura B.14 – Resultado da análise das tintas das esferográficas azuis de referência interna BB54 a BB131

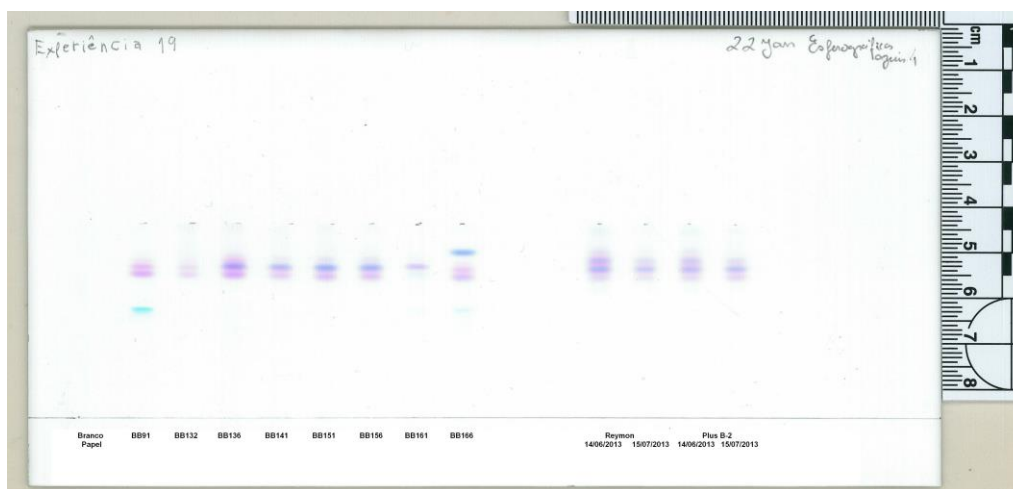


Figura B.15 – Resultado da análise das tintas das esferográficas azuis de referência interna BB132 a BB166. Presentes também repetição de BB91 e das tintas das canetas reymon e plus B-2

B.1.1.6 Análise das tintas de esferográficas azuis a diferentes datas

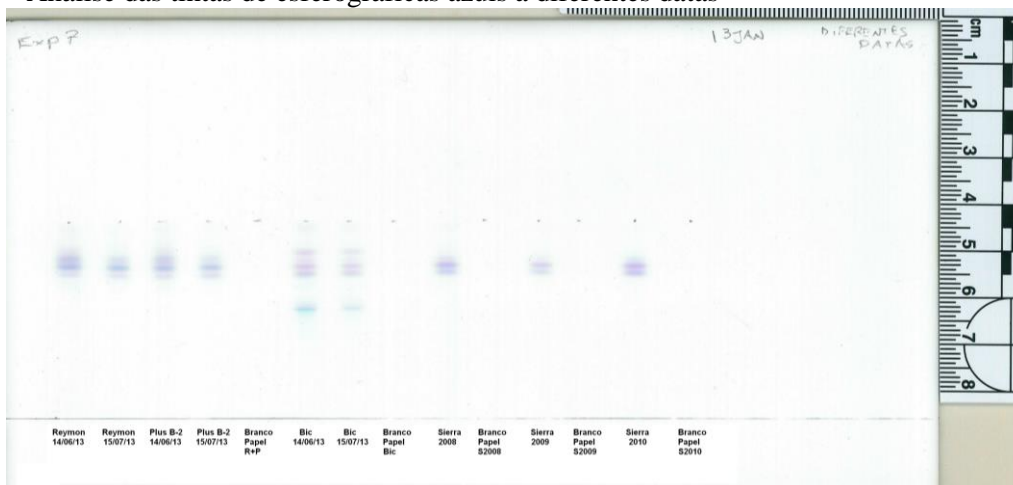


Figura B.16 – Resultado da análise das tintas das esferográficas azuis para o teste de diferentes datas

B.1.2 Esferográficas pretas

B.1.2.1 Limite de detecção

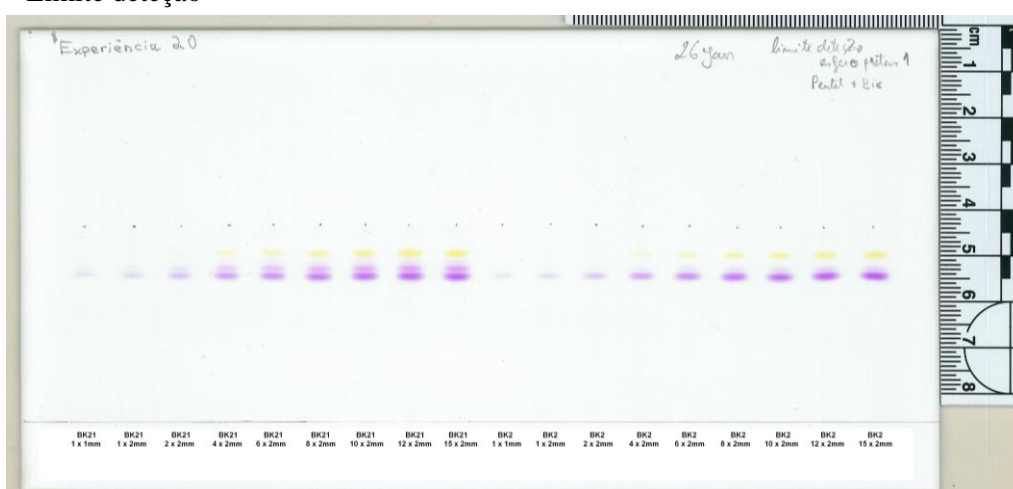


Figura B.17 - Resultado da análise de limite de detecção utilizando as esferográficas BK21 e BK2

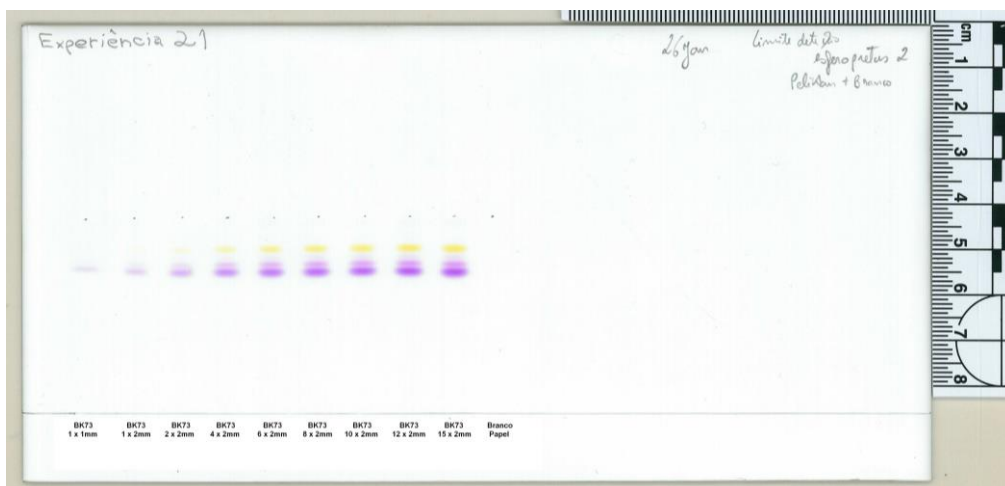


Figura B.18 - Resultado da análise de limite de deteção utilizando a esferográfica BK73 e amostra de papel sem presença de tinta

B.1.2.2 Repetibilidade

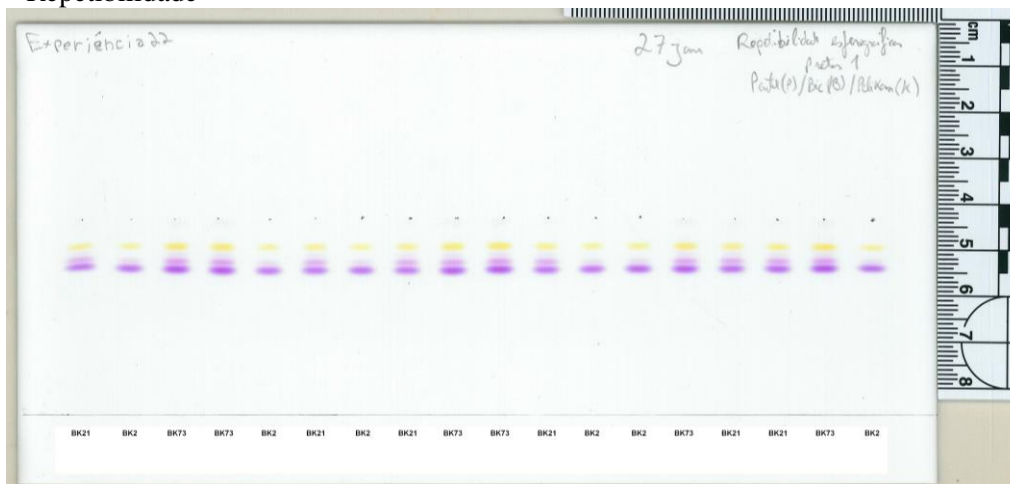


Figura B.19 - Resultado da primeira análise de teste de repetibilidade utilizando as esferográficas BK2, BK21 e BK73

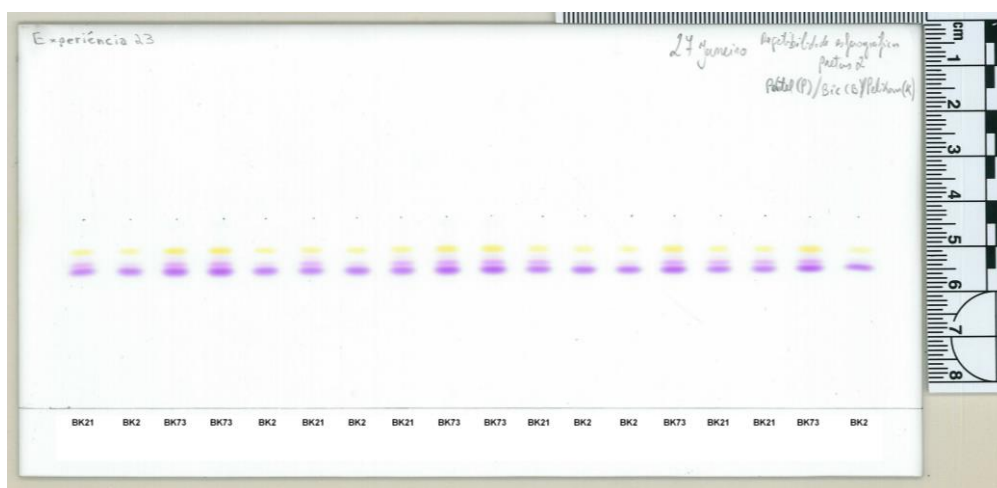


Figura B.20 - Resultado da segunda análise de teste de repetibilidade utilizando as esferográficas BK2, BK21 e BK73

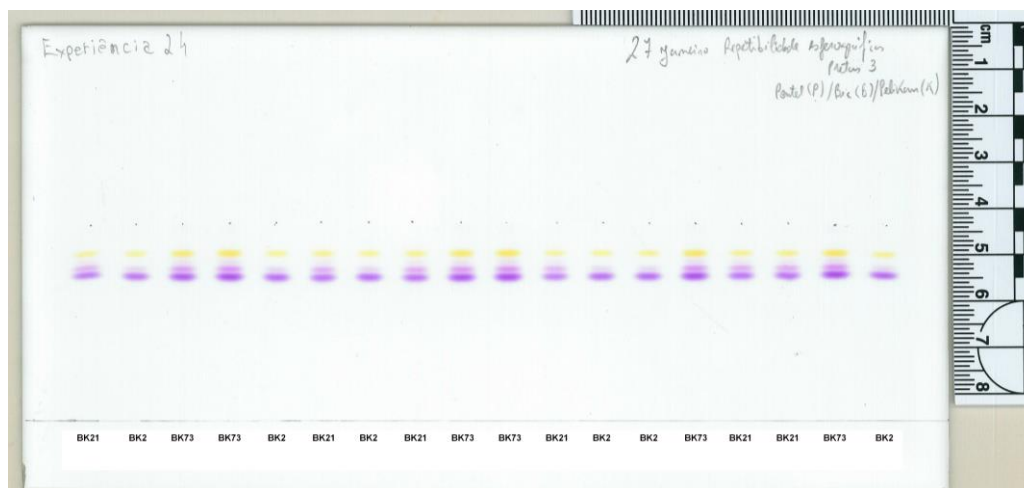


Figura B.21 - Resultado da terceira análise de teste de repetibilidade utilizando as esferográficas BK2, BK21 e BK73

B.1.2.3 Reprodutibilidade

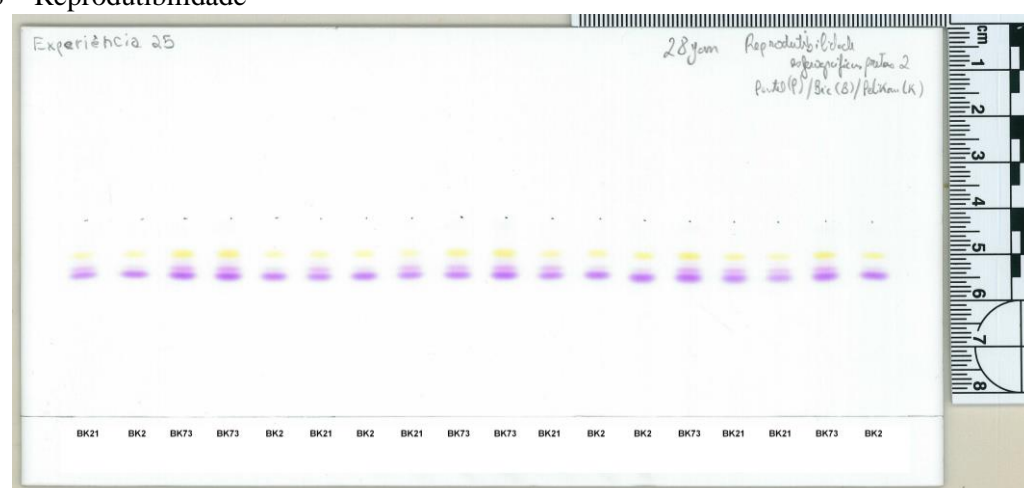


Figura B.22 - Resultado do segundo dia de teste de reprodutibilidade utilizando as esferográficas BK2, BK21 e BK73

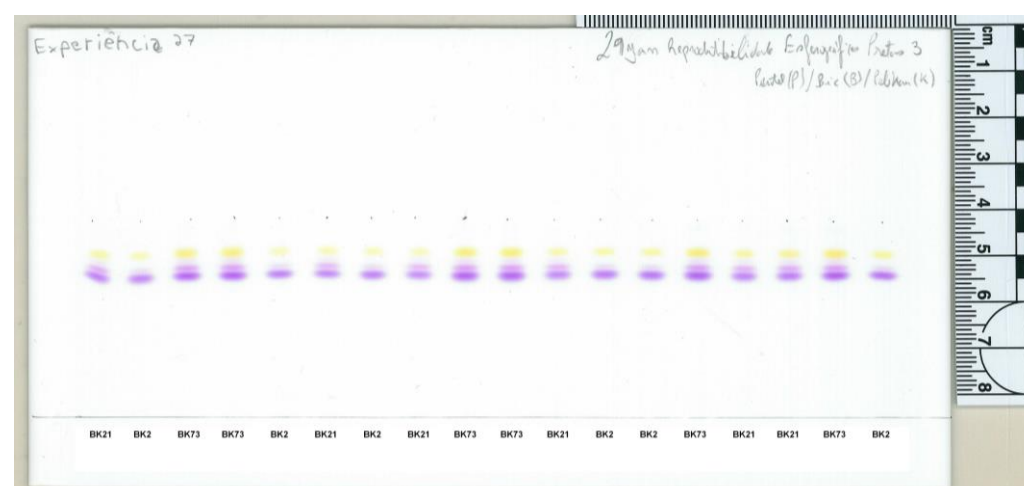


Figura B.23 - Resultado do terceiro dia de teste de reprodutibilidade utilizando as esferográficas BK2, BK21 e BK73

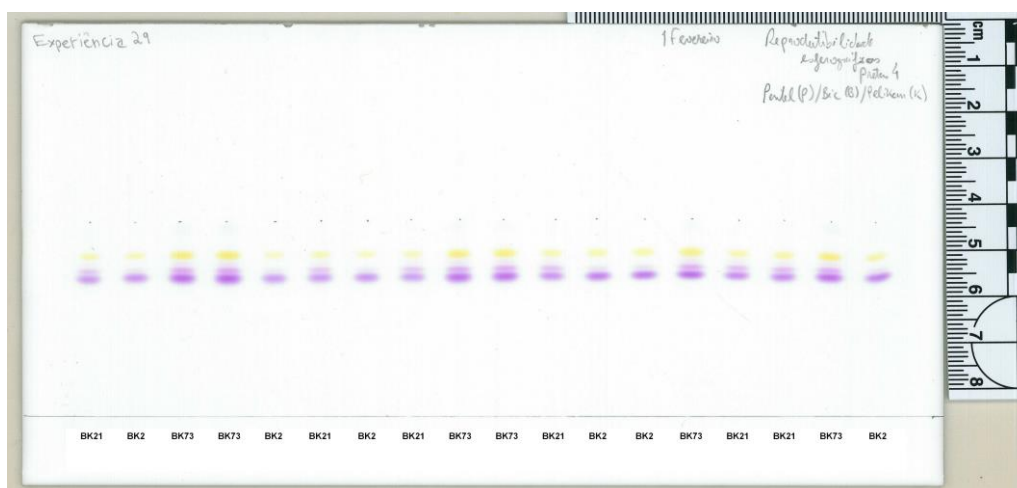


Figura B.24 - Resultado do quartodia de teste de reprodutibilidade utilizando as esferográficas BK2, BK21 e BK73

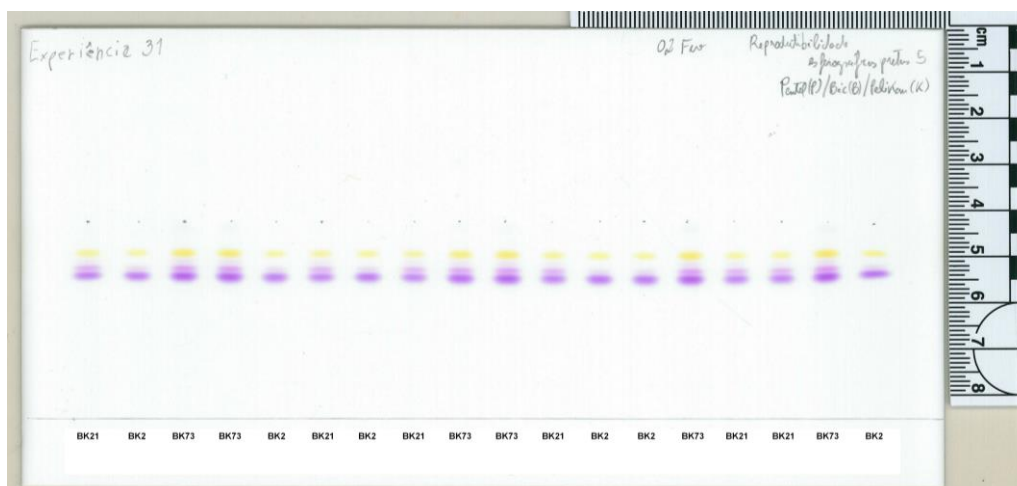


Figura B.25 - Resultado do quinto dia de teste de reprodutibilidade utilizando as esferográficas BK2, BK21 e BK73

B.1.2.4 Análises de reprodutibilidade de operadores

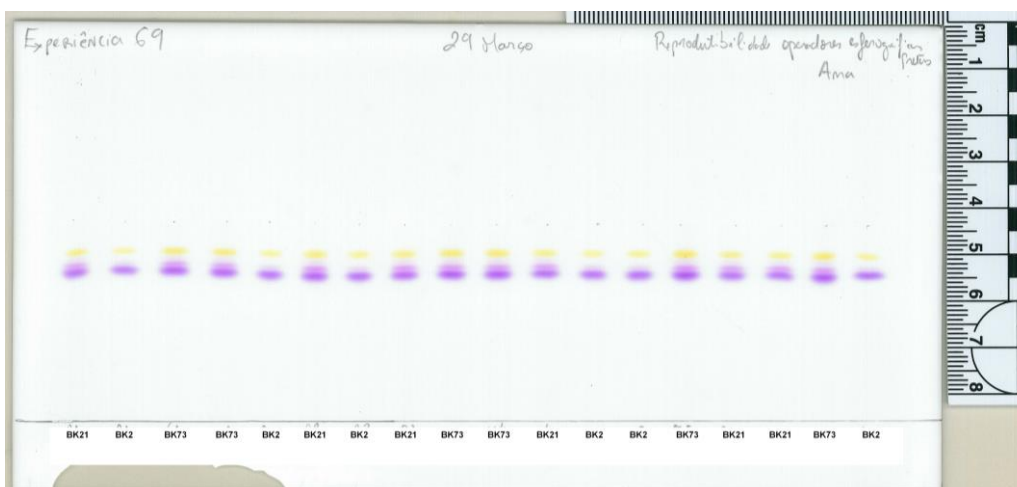


Figura B.26 - Resultado da análise realizada pelo operador 2 utilizando as esferográficas BK2, BK21 e BK73

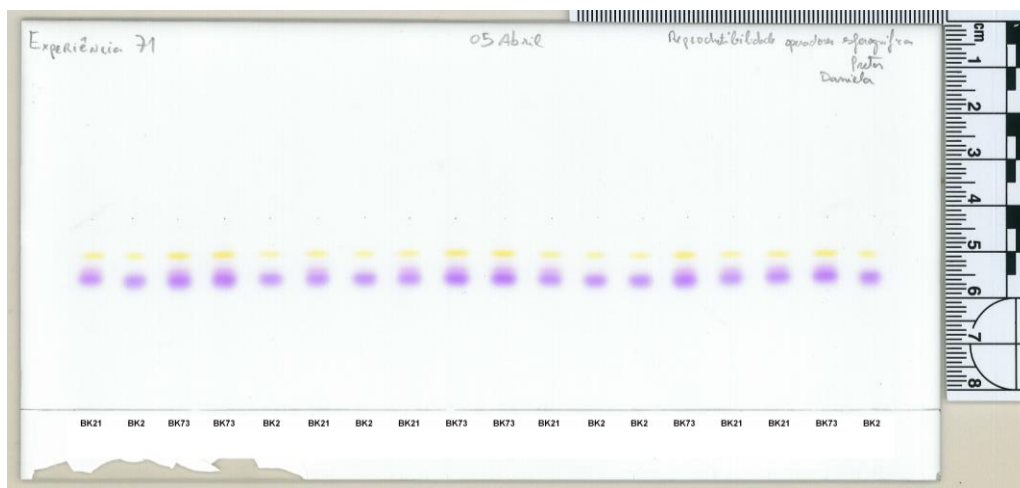


Figura B.27 - Resultado da análise realizada pelo operador 3 utilizando as esferográficas BK2, BK21 e BK73

B.1.2.5 Análise das tintas de esferográficas pretas

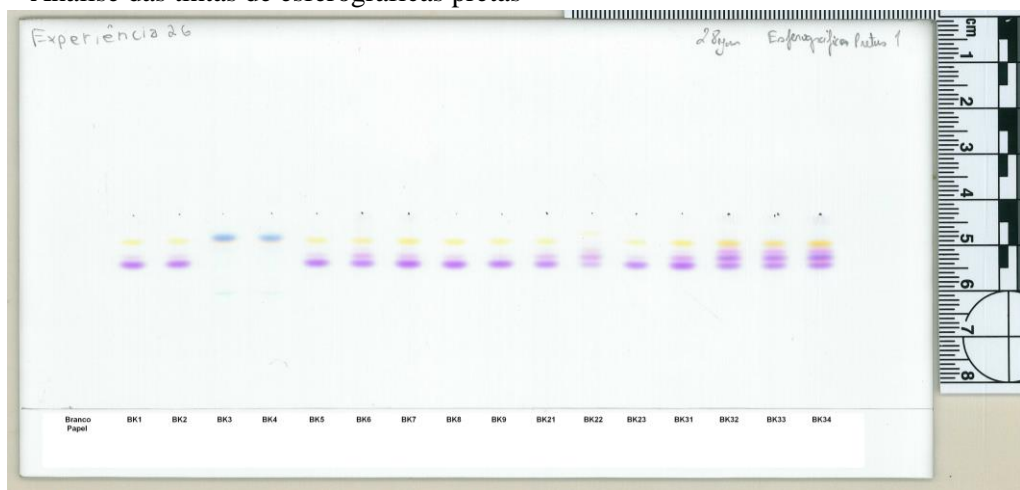


Figura B.28 - Resultado da análise das tintas das esferográficas pretas de referência interna BK1 a BK34

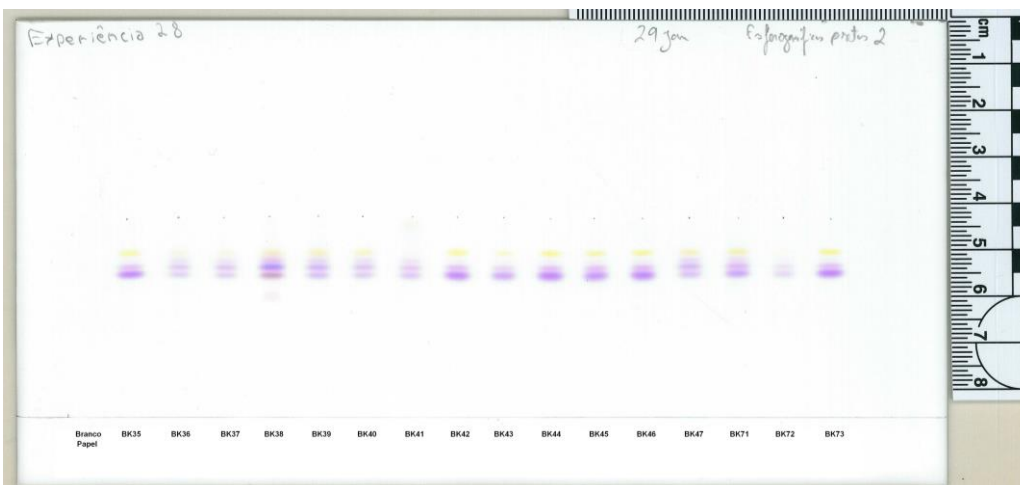


Figura B.29 - Resultado da análise das tintas das esferográficas pretas de referência interna BK35 a BK73

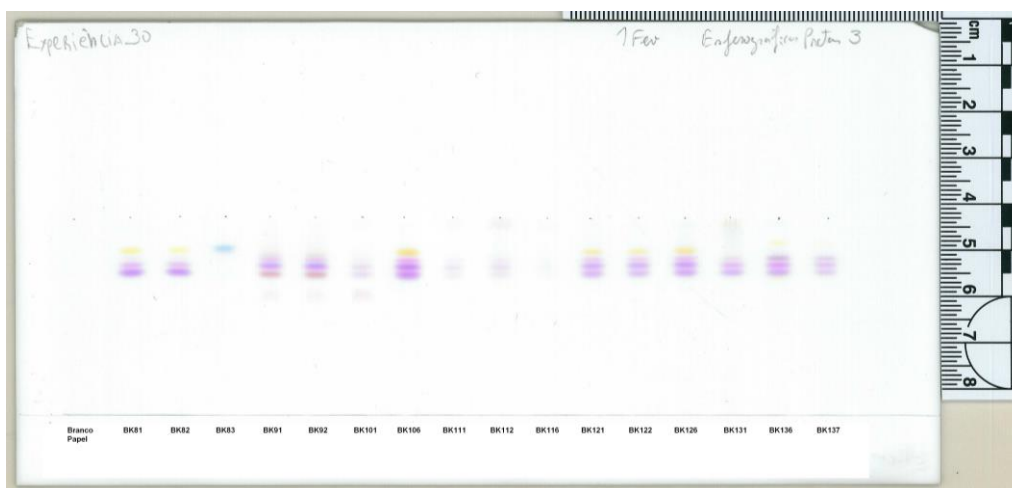


Figura B.30 - Resultado da análise das tintas das esferográficas pretas de referência interna BK81 a BK137

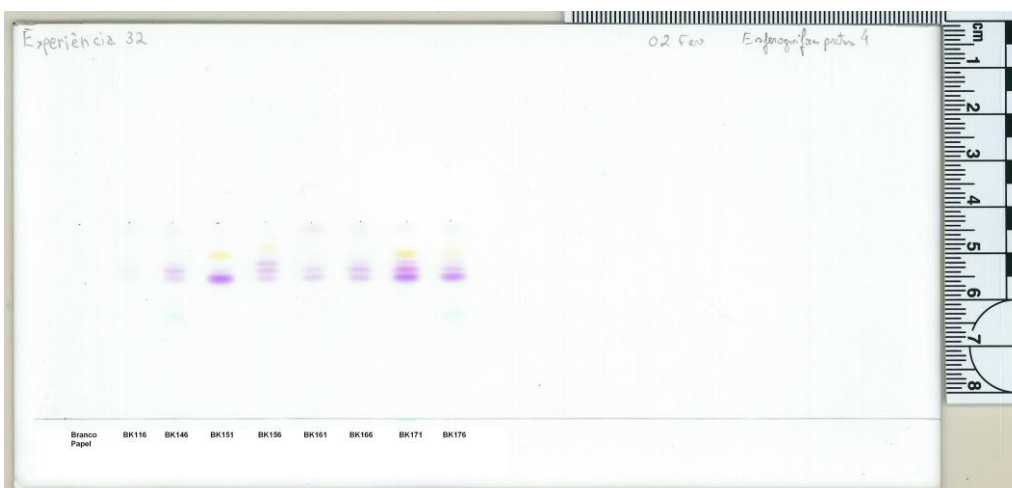


Figura B.31 - Resultado da análise das tintas das esferográficas pretas de referência interna BK146 a BK176, com repetição de BK116

B.2 Canetas de gel e rollerball

B.2.1 Azuis e pretas

B.2.1.1 Testes realizados

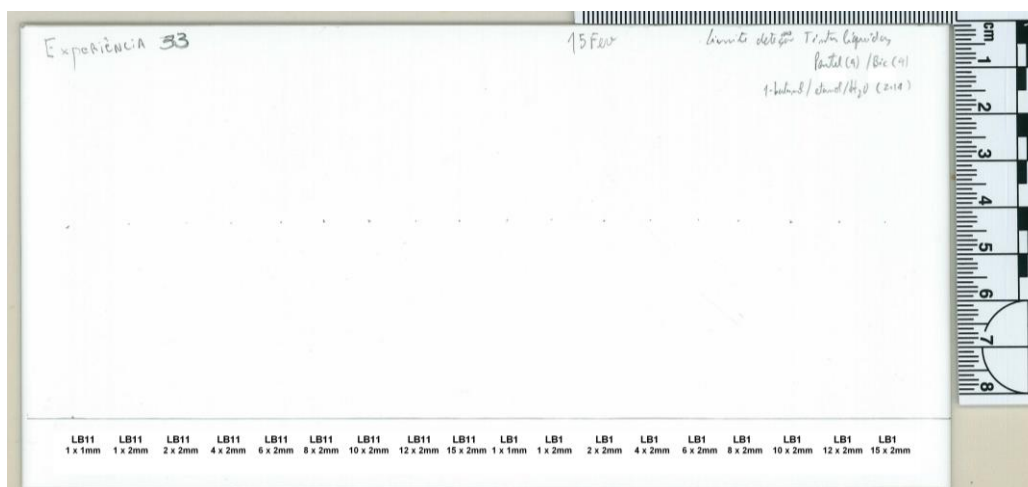


Figura B.32 – Resultado da primeira análise de limite de deteção para as tintas das canetas de gel ou rollerball azuis, utilizando procedimento interno

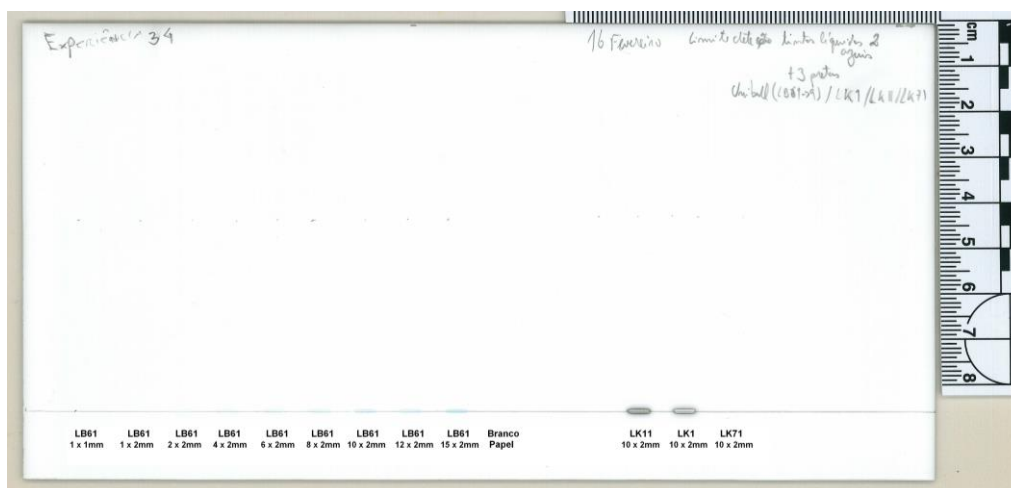


Figura B.33 – Resultado da primeira análise de limite de detecção para as tintas das canetas de gel ou rollerball azuis, utilizando procedimento interno, com acrescimento à análise de 3 tintas pretas do mesmo tipo

B.3 Canetas de ponta de feltro

B.3.1 Testes realizados

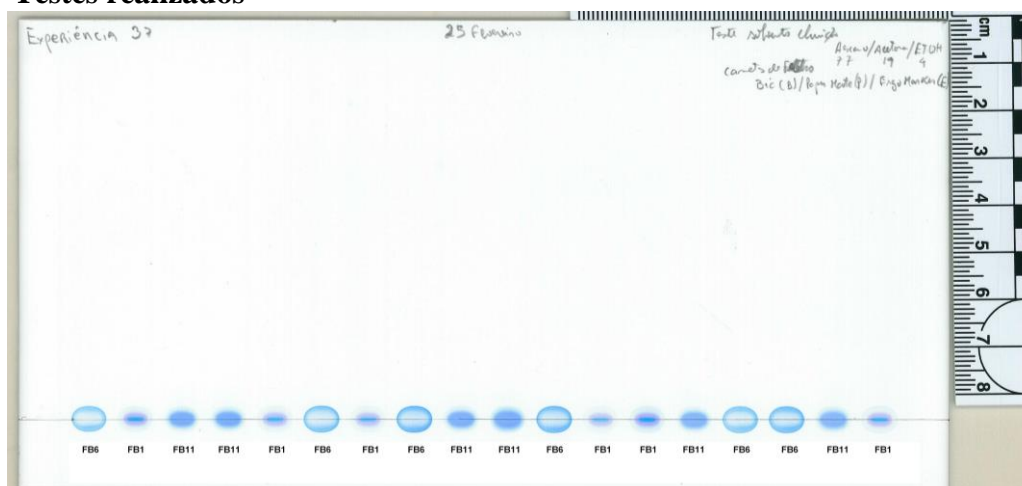


Figura B.34 – Resultado da análise de teste de eluição para tintas de canetas de ponta de feltro azuis, utilizando a primeira fase móvel – n-hexano, acetona e etanol

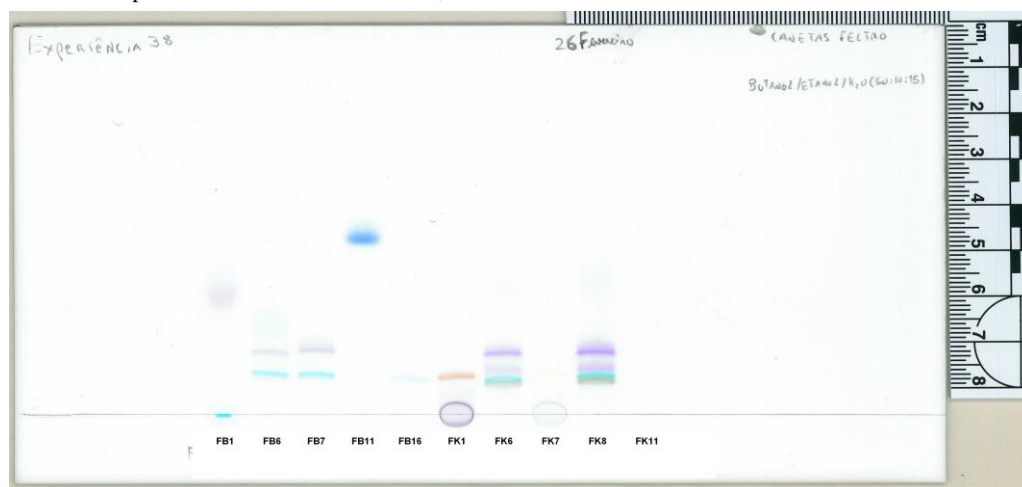


Figura B.35 - Resultado da análise de teste de eluição para tintas de canetas de ponta de feltro, utilizando a segunda fase móvel – butanol, etanol e H₂O

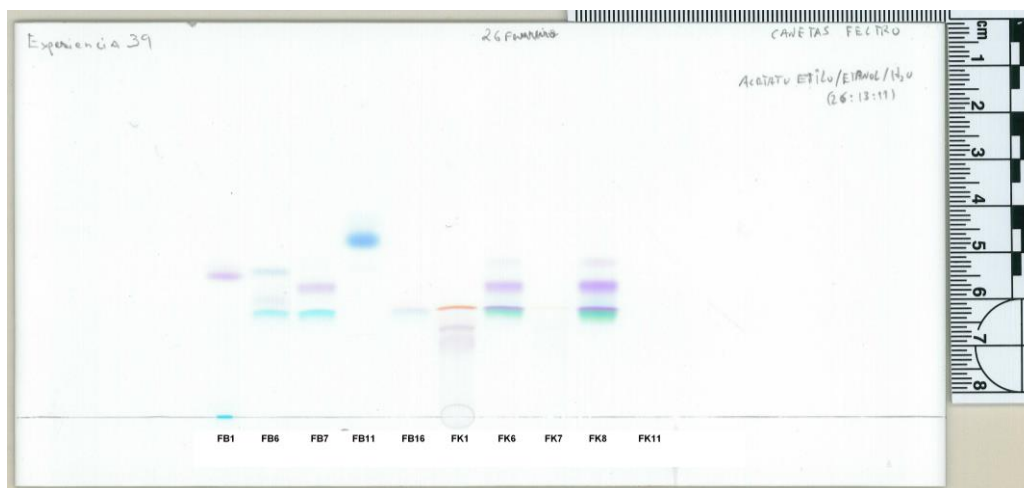


Figura B.36 -- Resultado da análise de teste de eluição para tintas de canetas de ponta de feltro, utilizando a terceira fase móvel – acetato de etilo, etanol e H₂O

B.3.2 Limite de deteção

B.3.2.1 Canetas de ponta de feltro azuis

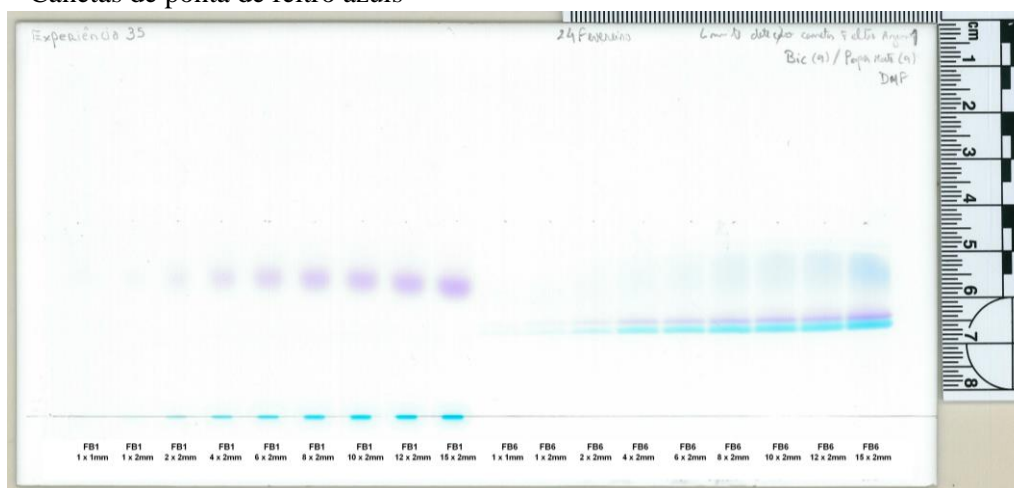


Figura B.37 - Resultado da análise de limite de deteção utilizando as canetas de ponta de feltro azuis FB1 e FB6

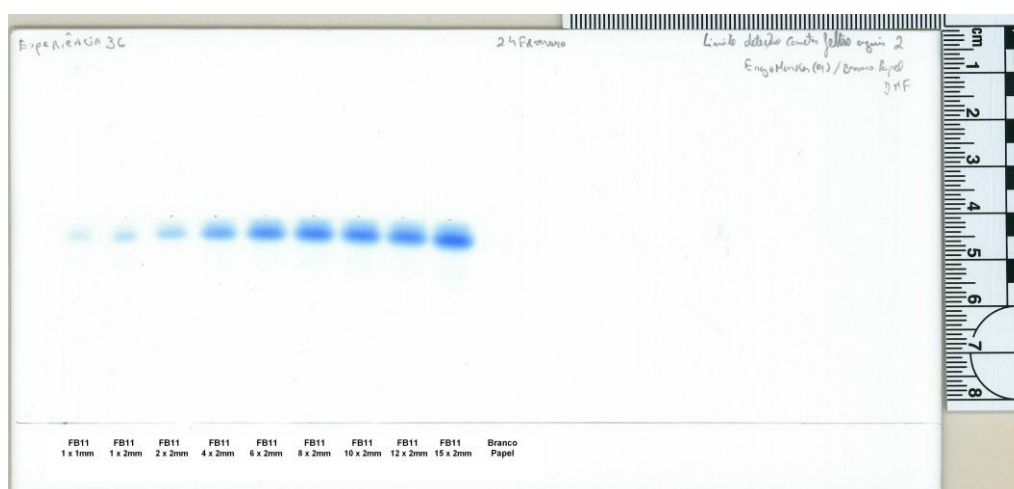


Figura B.38 - Resultado da análise de limite de deteção utilizando a caneta de ponta de feltro azul FB11 e amostra de papel sem presença de tinta

B.3.2.2 Canetas de feltro pretas

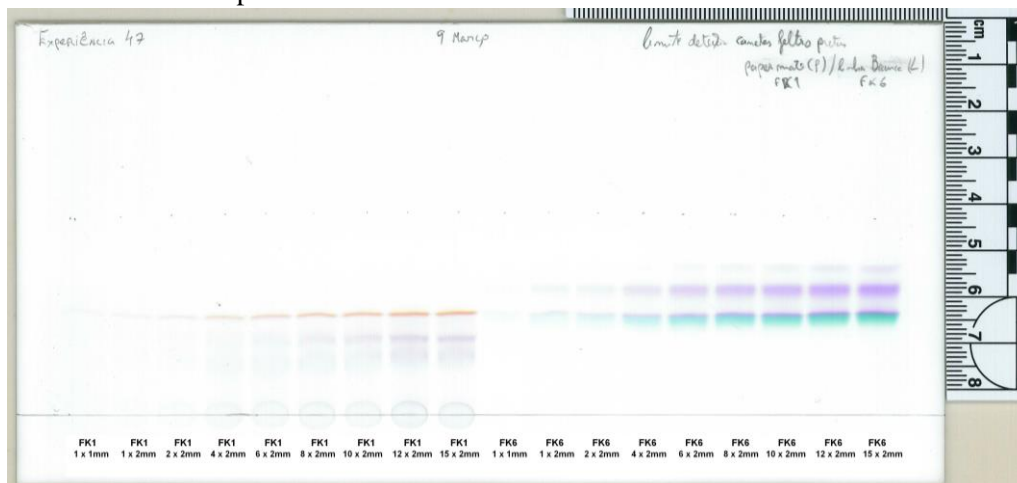


Figura B.39 - Resultado da análise de limite de deteção utilizando as canetas de ponta de feltro pretas FK1 e FK6

B.3.3 Repetibilidade

B.3.3.1 Canetas de feltro azuis

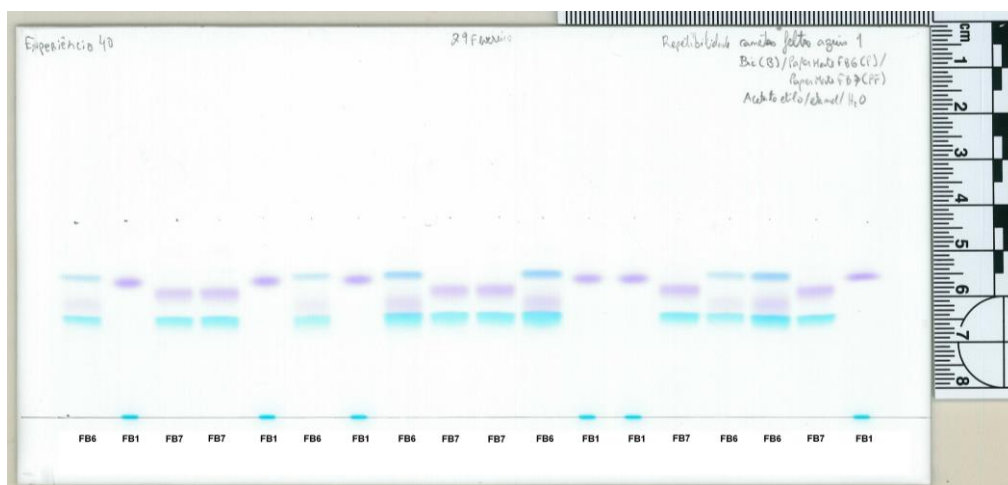


Figura B.40 - Resultado da primeira análise de teste de repetibilidade utilizando as canetas de ponta de feltro azuis FB1, FB6 e FB7

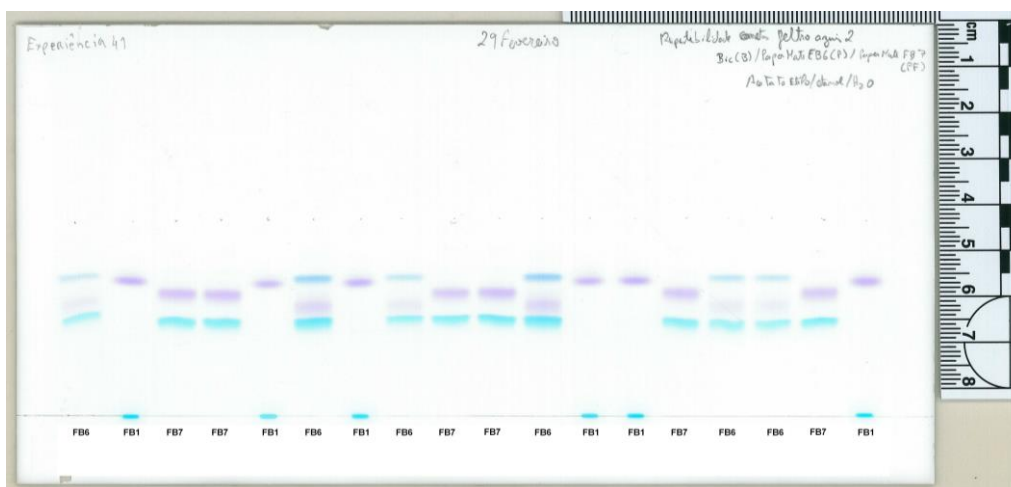


Figura B.41 - Resultado da segunda análise de teste de repetibilidade utilizando as canetas de ponta de feltro azuis FB1, FB6 e FB7

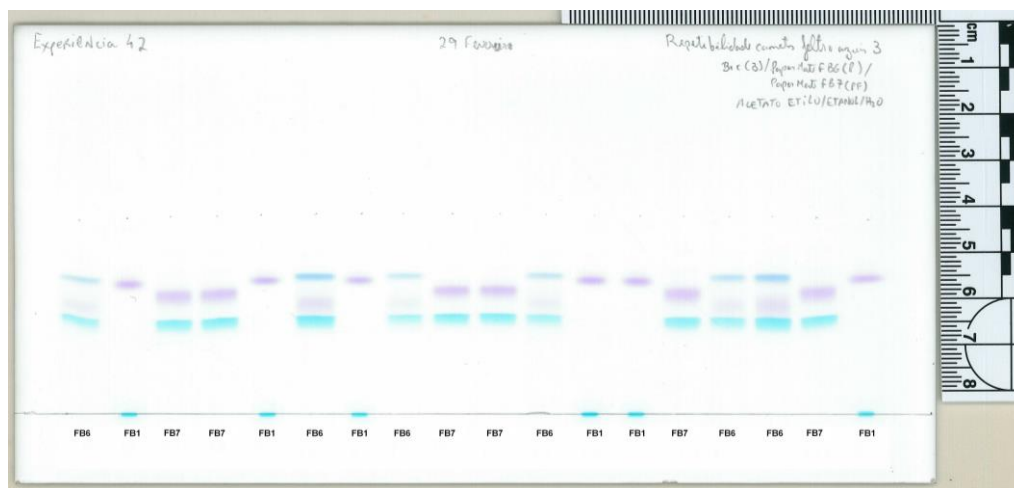


Figura B.42 - Resultado da terceira análise de teste de repetibilidade utilizando as canetas de ponta de feltro azuis FB1, FB6 e FB7

B.3.3.2 Canetas de feltro pretas

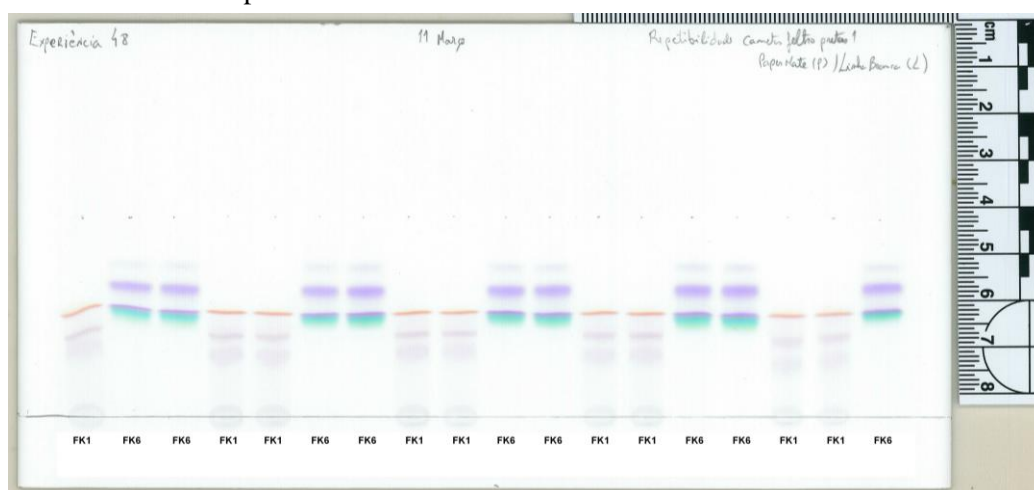


Figura B.43 - Resultado da primeira análise de teste de repetibilidade utilizando as canetas de ponta de feltro pretas FK1 e FK6

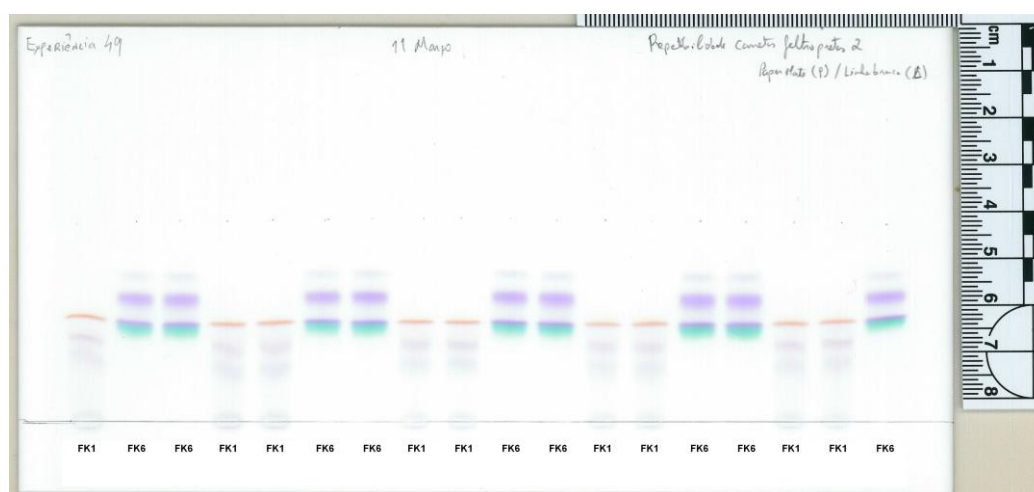


Figura B.44 - Resultado da segunda análise de teste de repetibilidade utilizando as canetas de ponta de feltro pretas FK1 e FK6

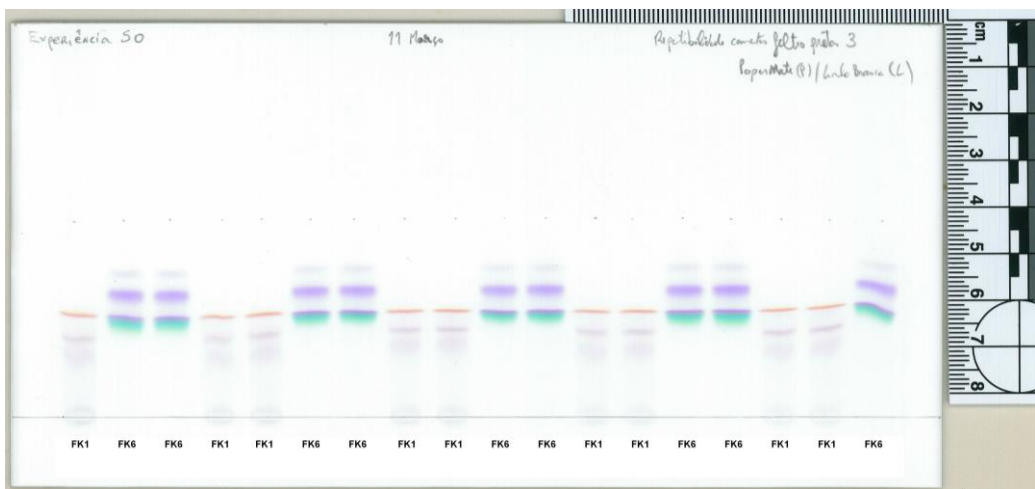


Figura B.45 - Resultado da terceira análise de teste de repetibilidade utilizando as canetas de ponta de feltro pretas FK1 e FK6

9.1.1 Reprodutibilidade

B.3.3.3 Canetas de feltro azuis

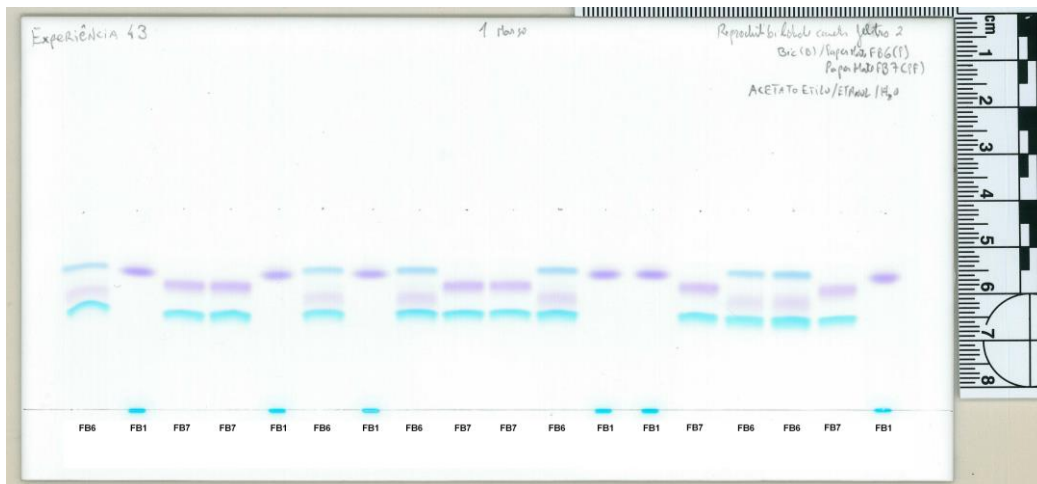


Figura B.46 - Resultado do segundo dia de teste de reprodutibilidade utilizando as canetas de ponta de feltro azuis FB1, FB6 e FB7

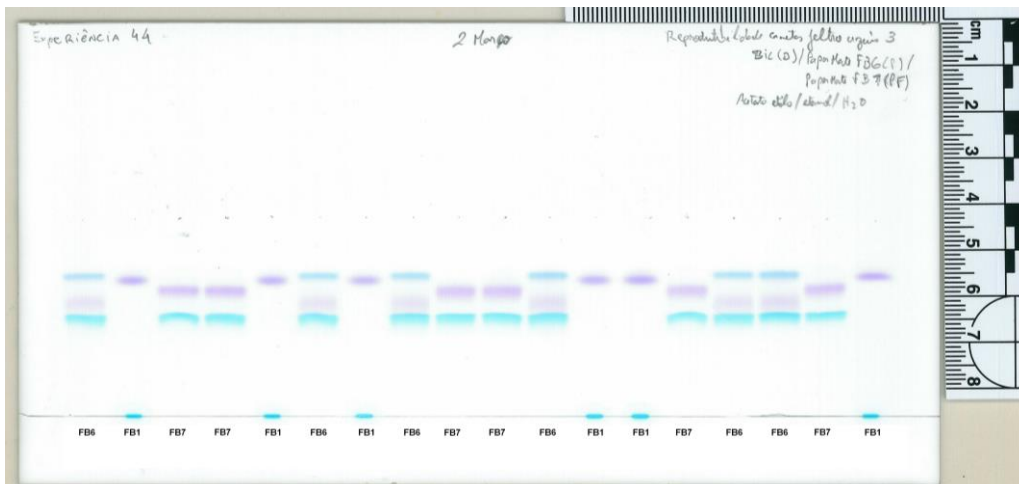


Figura B.47 - Resultado do terceiro dia de teste de reprodutibilidade utilizando as canetas de ponta de feltro azuis FB1, FB6 e FB7

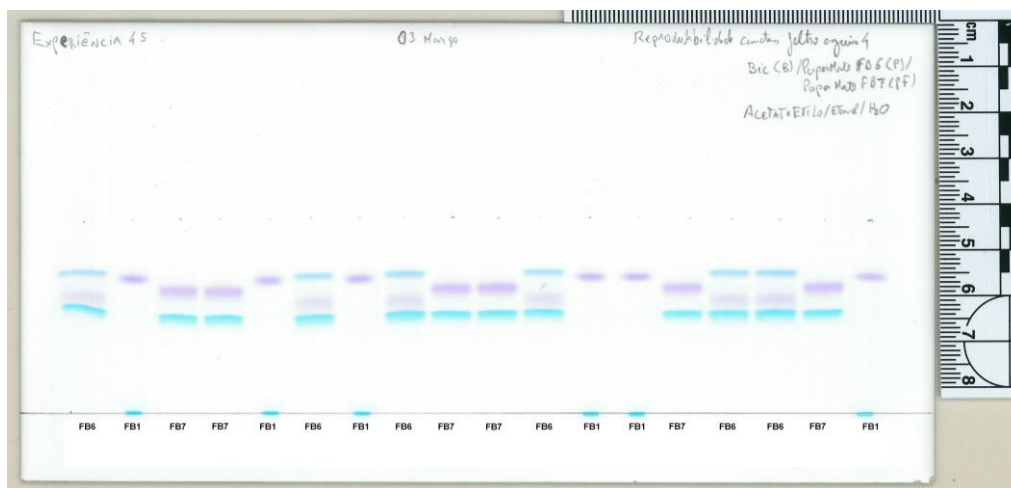


Figura B.48 - Resultado do quarto dia de teste de reprodutibilidade utilizando as canetas de ponta de feltro azuis FB1, FB6 e FB7

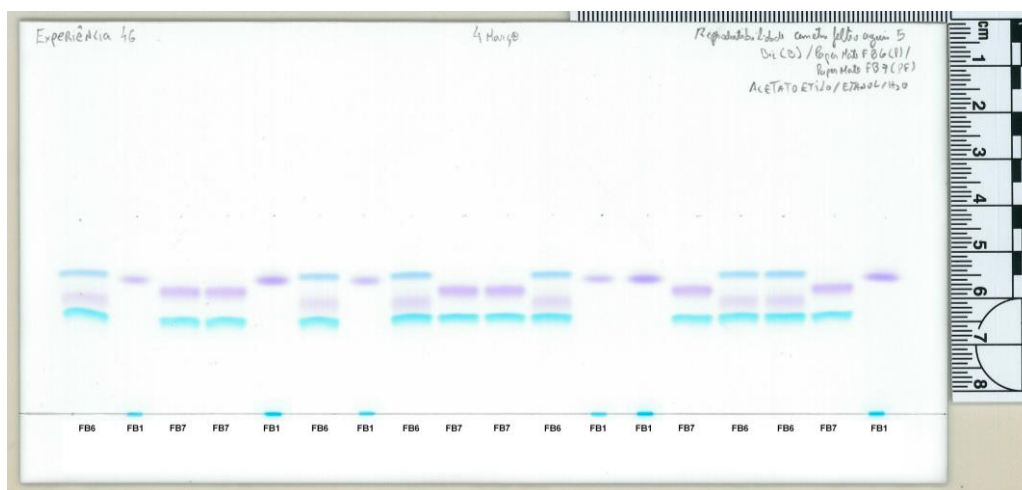


Figura B.49 - Resultado do quinto dia de teste de reprodutibilidade utilizando as canetas de ponta de feltro azuis FB1, FB6 e FB7

B.3.3.4 Canetas de feltro pretas

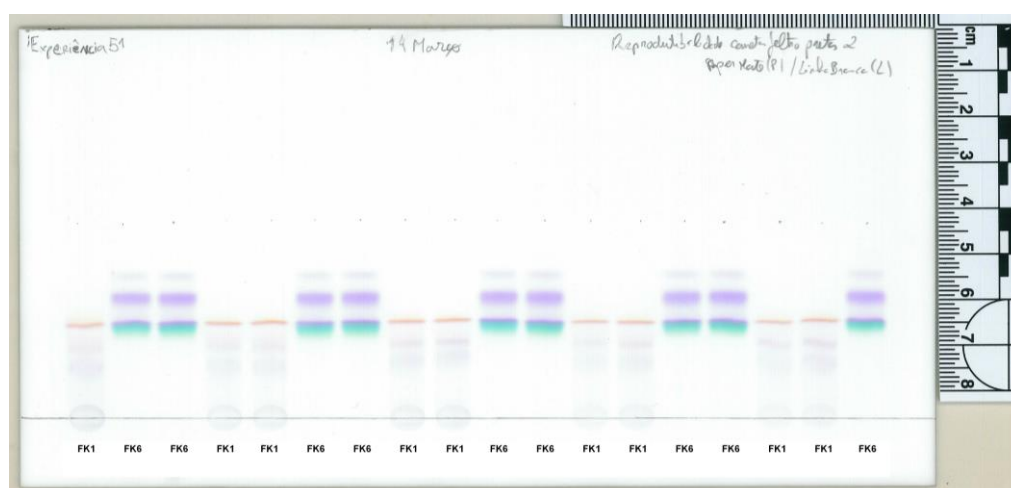


Figura B.50 - Resultado do segundo dia de teste de reprodutibilidade utilizando as canetas de ponta de feltro pretas FK1 e FK6

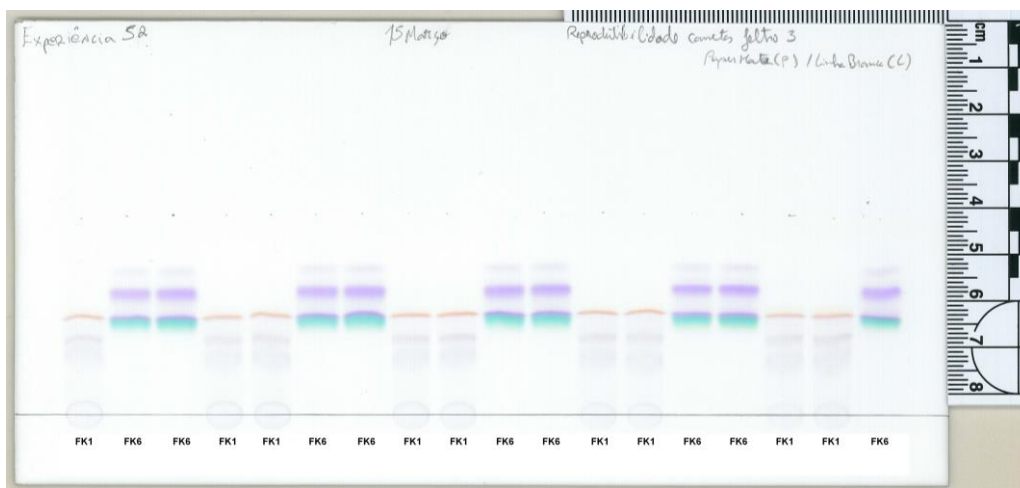


Figura B.51 - Resultado do terceiro dia de teste de reprodutibilidade utilizando as canetas de ponta de feltro pretas FK1 e FK6

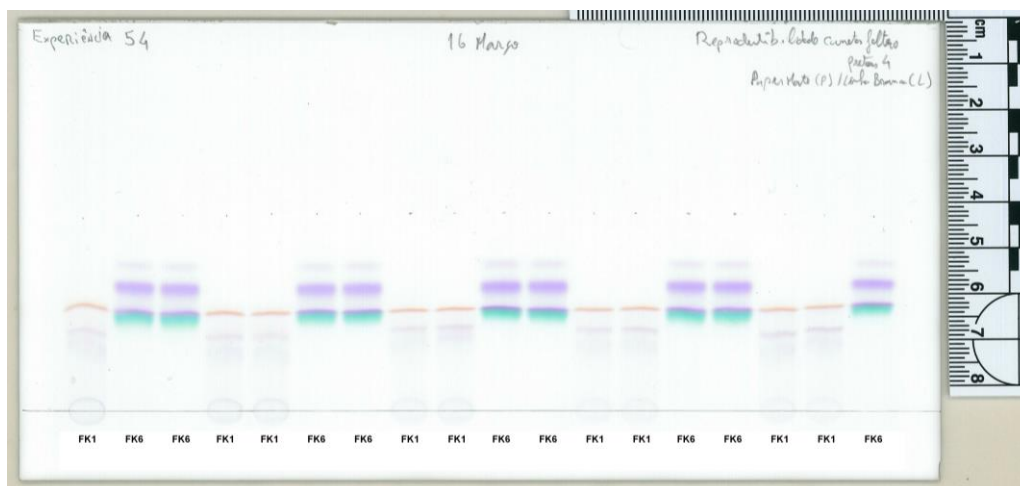


Figura B.52 - Resultado do quarto dia de teste de reprodutibilidade utilizando as canetas de ponta de feltro pretas FK1 e FK6

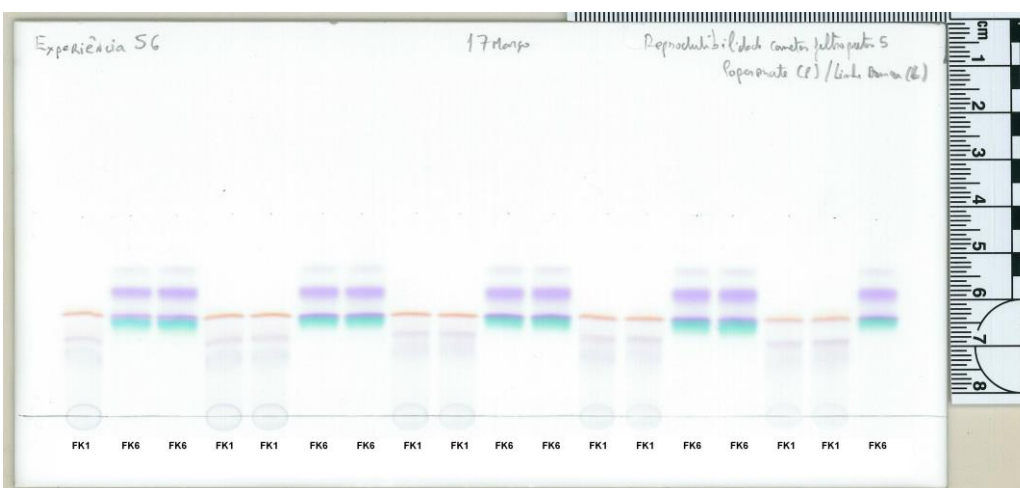


Figura B.53- Resultado do quinto dia de teste de reprodutibilidade utilizando as canetas de ponta de feltro pretas FK1 e FK6

B.3.4 Análises de reprodutibilidade de operadores

B.3.4.1 Canetas de feltro azuis

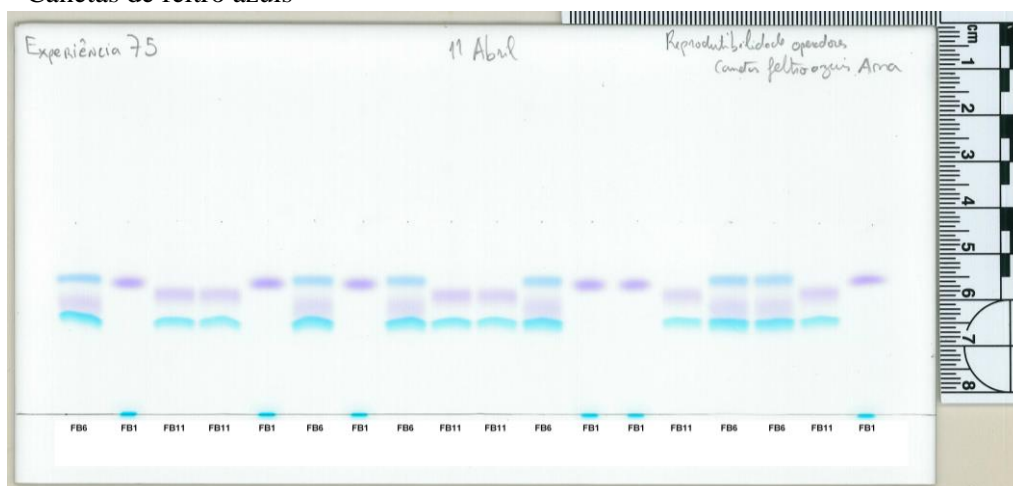


Figura B.54 – Resultado da análise realizada pelo operador 2 utilizando as canetas de ponta de feltro azuis FB1, FB6 e FB7

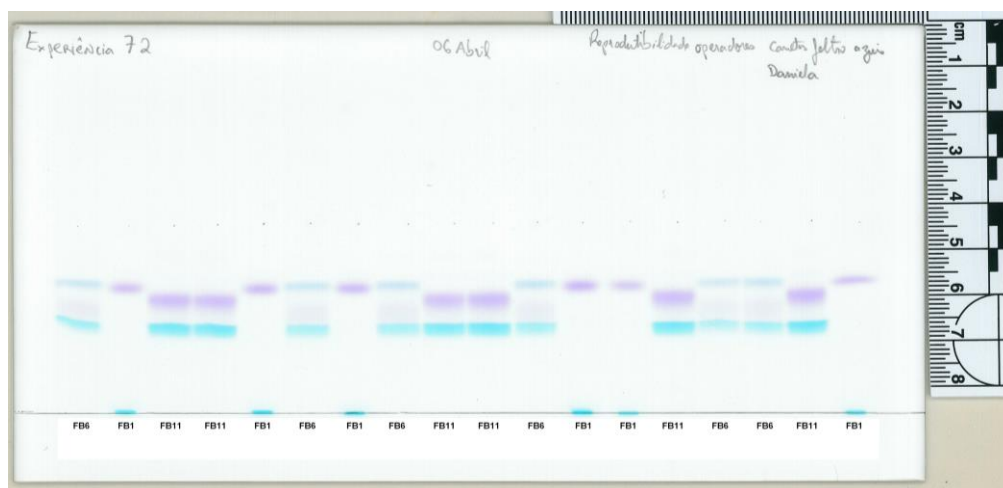


Figura B.55 – Resultado da análise realizada pelo operador 3 utilizando as canetas de ponta de feltro azuis FB1, FB6 e FB7

B.3.4.2 Canetas de feltro pretas

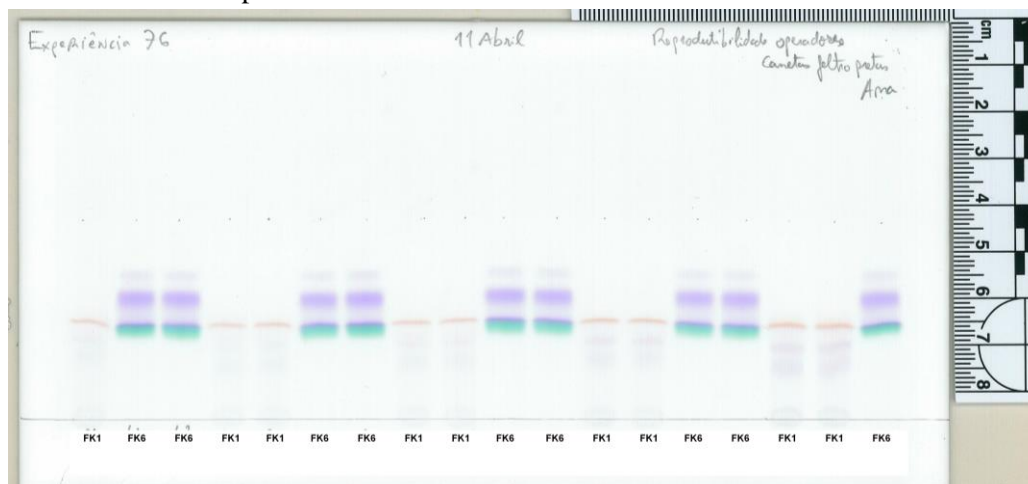


Figura B.56 – Resultado da análise realizada pelo operador 2 utilizando as canetas de ponta de feltro pretas FK1 e FK6

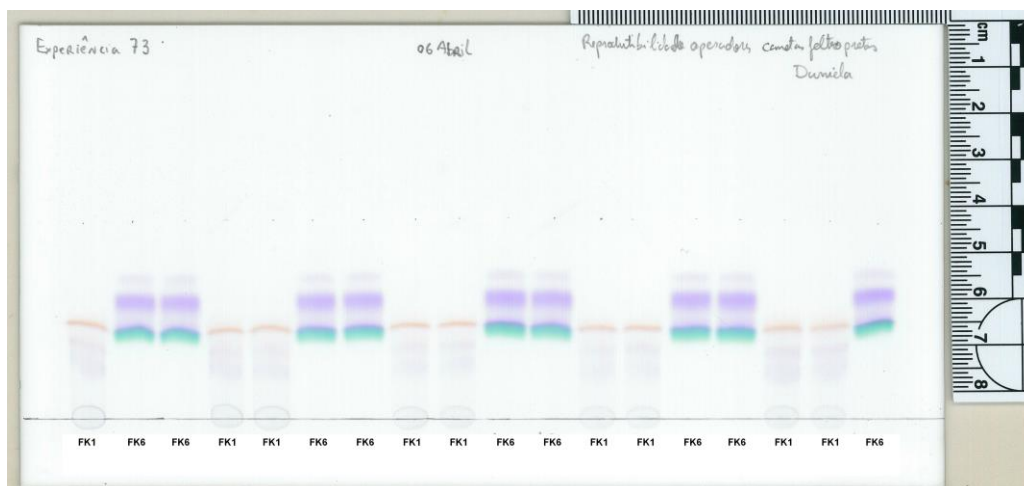


Figura B.57 – Resultado da análise realizada pelo operador 3 utilizando as canetas de ponta de feltro pretas FK1 e FK6

B.3.5 Análise das tintas de canetas de feltro azuis e pretas

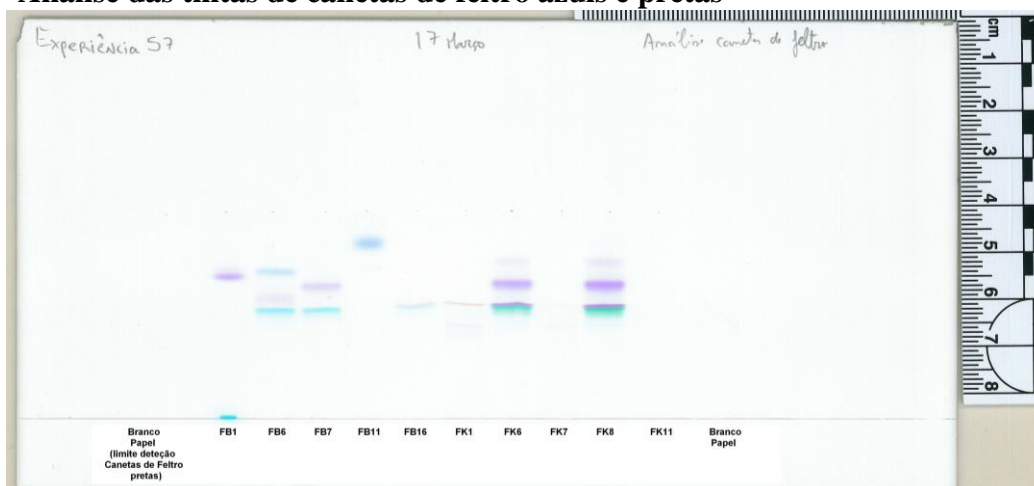


Figura B.58 - Resultado da análise das tintas de canetas de ponta de feltro azuis (FB1 a FB16) e pretas (FK1 a FK11), assim como amostra de extração de papel sem tinta

B.4 Canetas de tinta permanente

B.4.1 Testes realizados

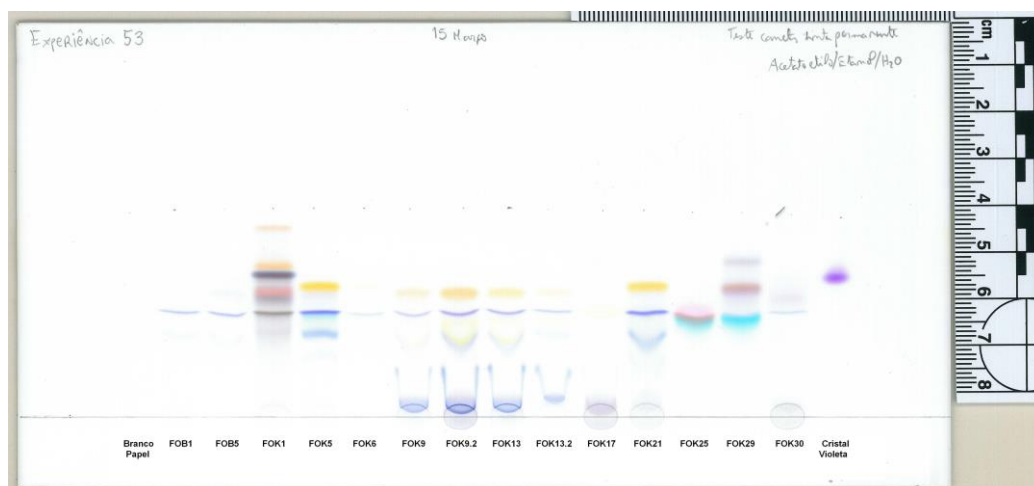


Figura B.59 - Resultado da análise de teste de eluição para tintas de canetas de tinta permanente, utilizando como solventes de extração de amostra DMF e ácido acético glacial

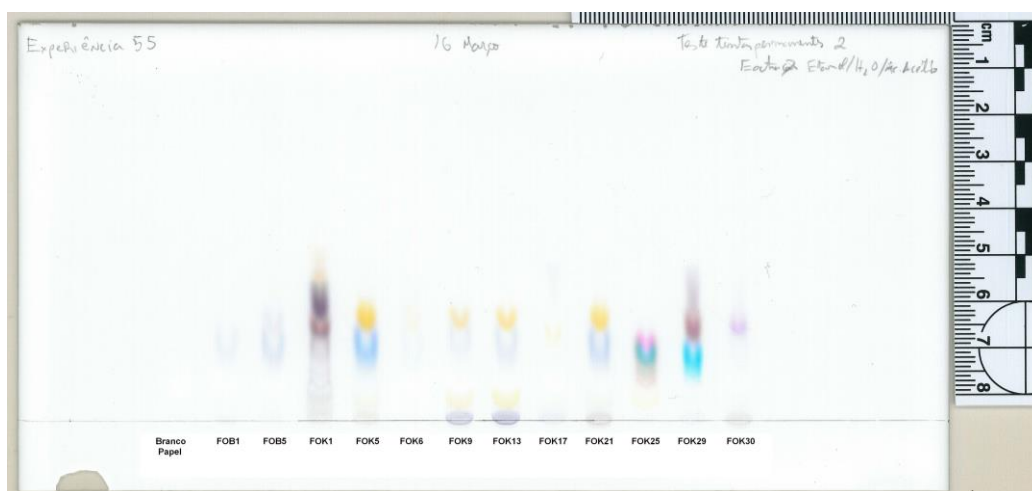


Figura B.60- Resultado da análise de teste de eluição para tintas de canetas de tinta permanente, utilizando como solventes de extração de amostra etanol, ácido acético glacial e H₂O

B.4.2 Limite de deteção

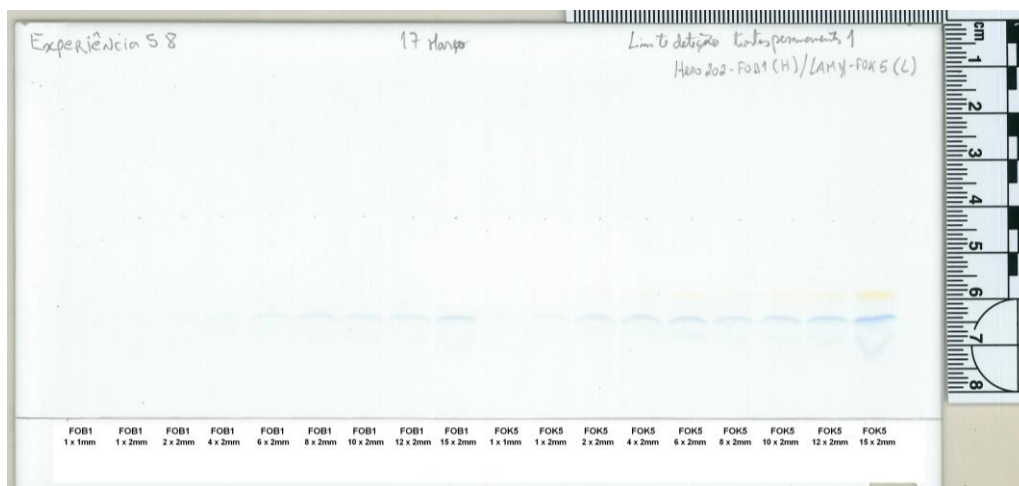


Figura B.61 - Resultado da análise de limite de deteção utilizando as canetas de tinta permanente FOB1 e FOK5



Figura B.62 - Resultado da análise de limite de deteção utilizando a caneta de tinta permanente FOK29 e amostra de papel sem presença de tinta

B.4.3 Repetibilidade

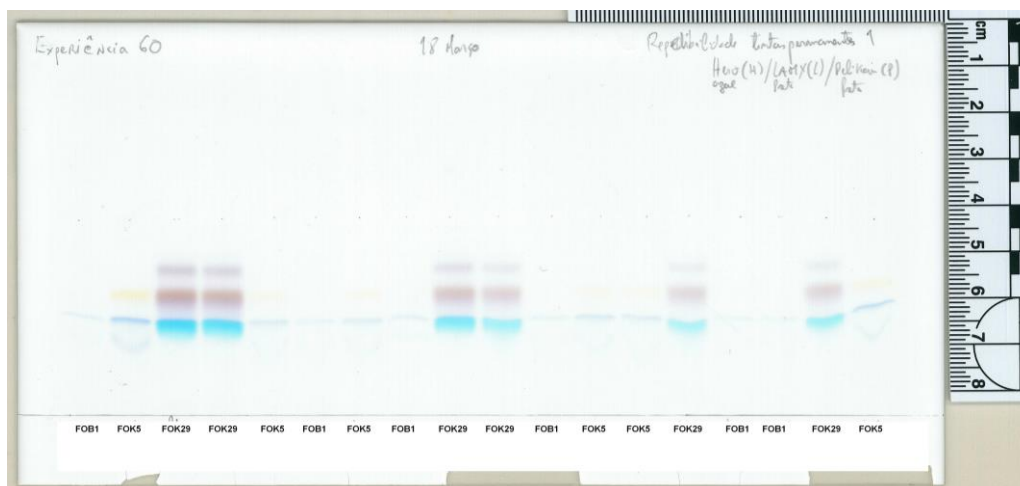


Figura B.63 - Resultado da primeira análise de teste de repetibilidade utilizando as canetas de tinta permanentes FOB1, FOK5 e FOK29

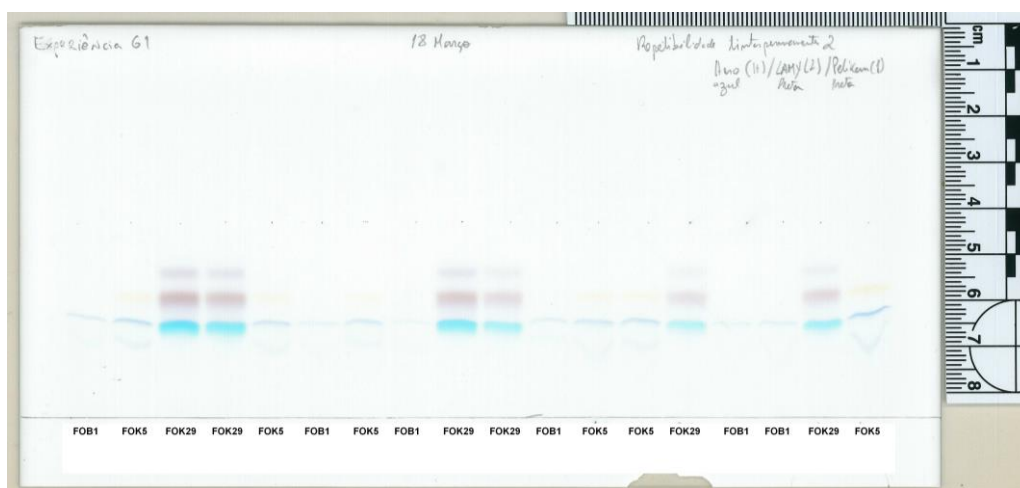


Figura B.64 - Resultado da segunda análise de teste de repetibilidade utilizando as canetas de tinta permanentes FOB1, FOK5 e FOK29

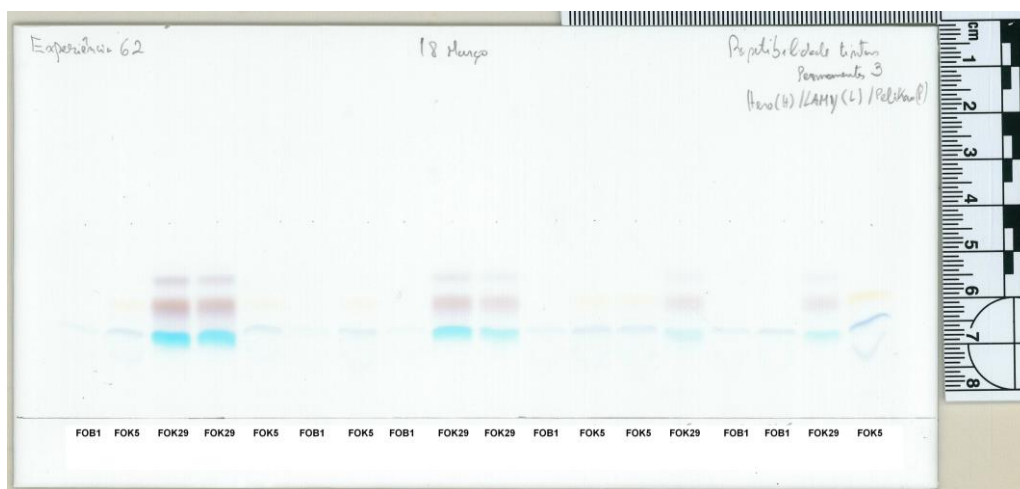


Figura B.65 - Resultado da terceira análise de teste de repetibilidade utilizando as canetas de tinta permanentes FOB1, FOK5 e FOK29

B.4.4 Reprodutibilidade

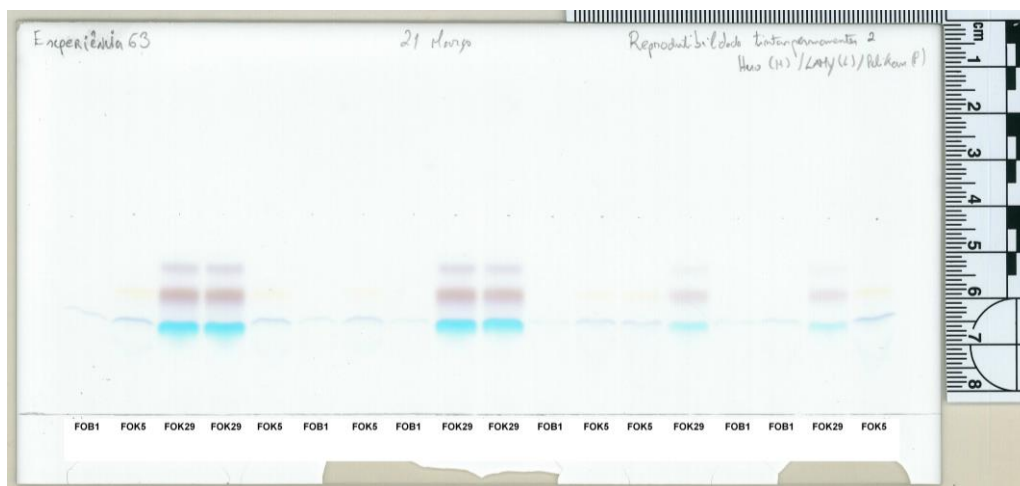


Figura B.66 - Resultado do segundo dia de teste de reprodutibilidade utilizando as canetas de tinta permanentes FOB1, FOK5 e FOK29

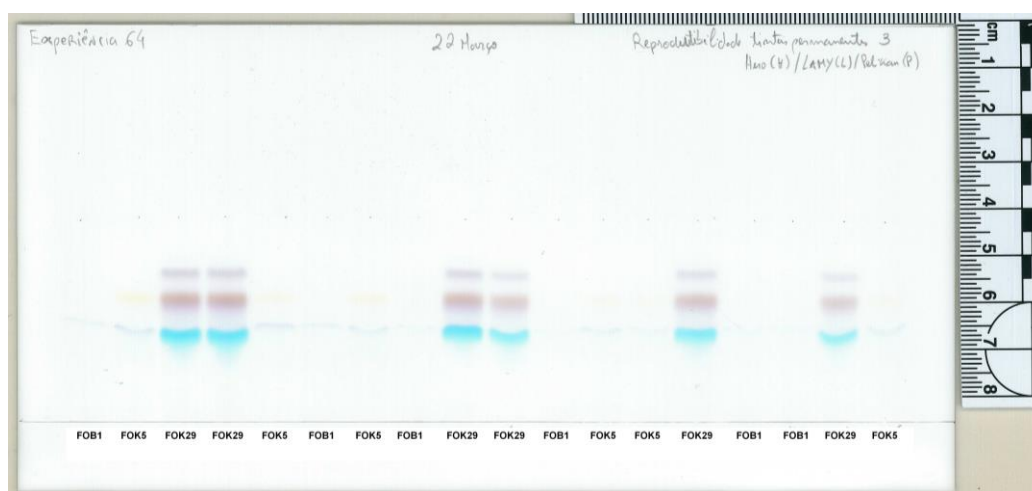


Figura B.67 - Resultado do terceiro dia de teste de reprodutibilidade utilizando as canetas de tinta permanentes FOB1, FOK5 e FOK29

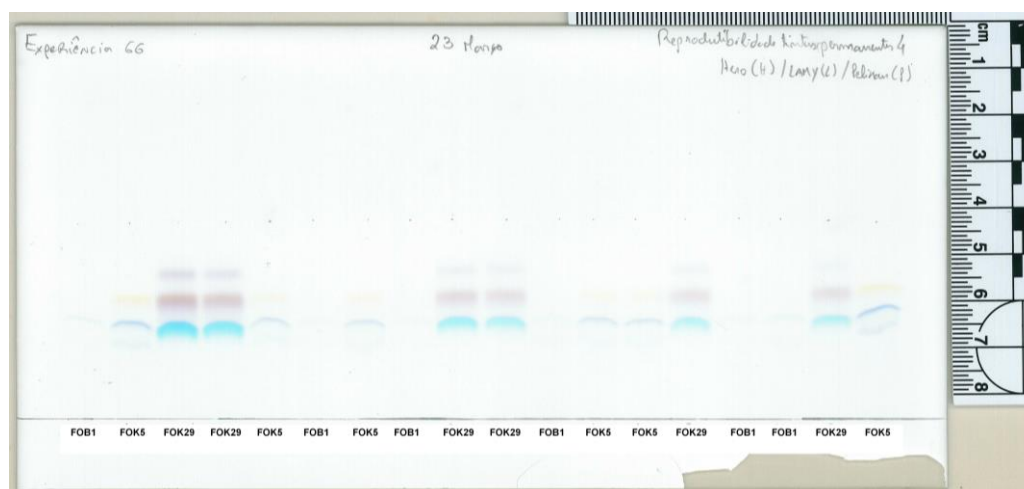


Figura B.68 - Resultado do quarto dia de teste de reprodutibilidade utilizando as canetas de tinta permanentes FOB1, FOK5 e FOK29

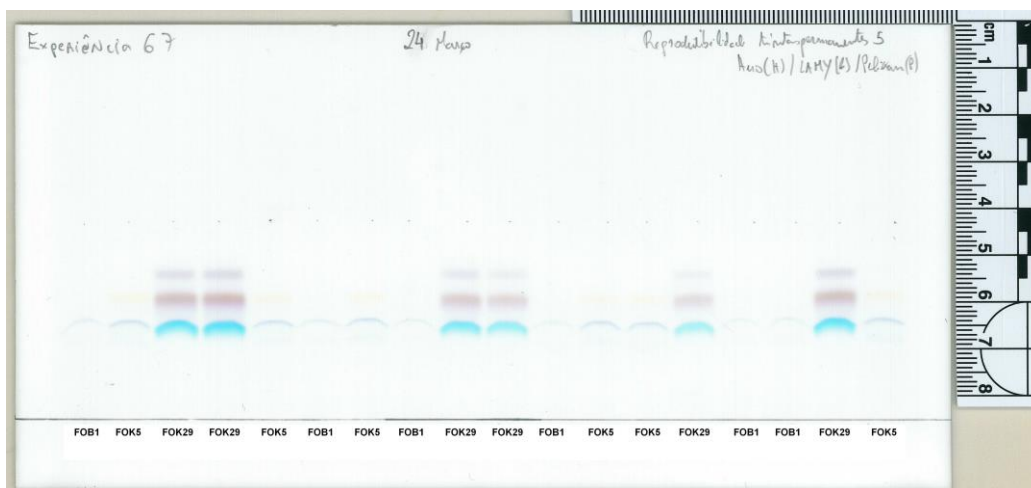


Figura B.69 - Resultado do quinto dia de teste de reprodutibilidade utilizando as canetas de tinta permanentes FOB1, FOK5 e FOK29

B.4.5 Reprodutibilidade de operadores

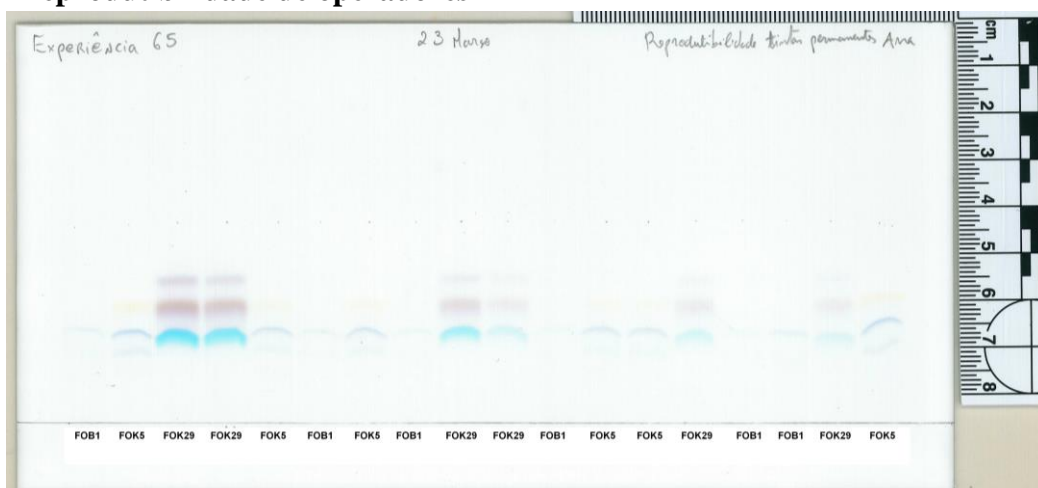


Figura B.70 – Resultado da análise realizada pelo operador 2 utilizando as canetas de tinta permanentes FOB1, FOK5 e FOK29

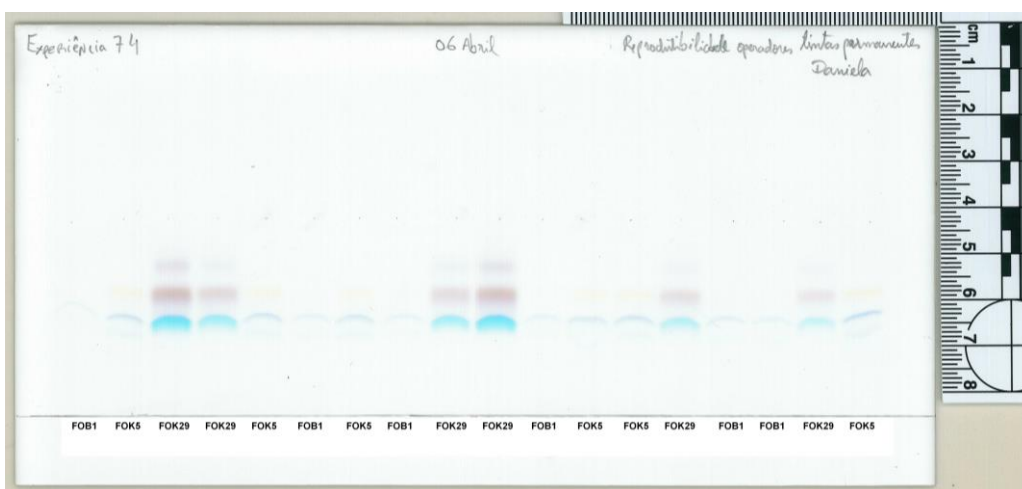


Figura B.71 – Resultado da análise realizada pelo operador 3 utilizando as canetas de tinta permanentes FOB1, FOK5 e FOK29

B.4.6 Análise das tintas

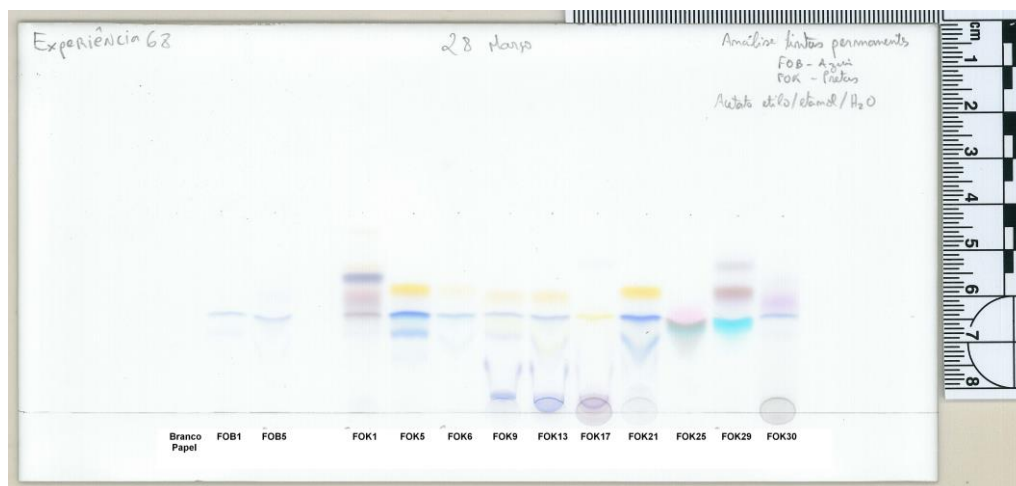


Figura B.72 - Resultado da análise das tintas das canetas de tinta permanente azuis (FOB1 a BO5) e pretas (FOK1 a FOK30), assim como amostra recolhida de papel sem presença de tinta

B.4.7 Teste do efeito da irregularidade

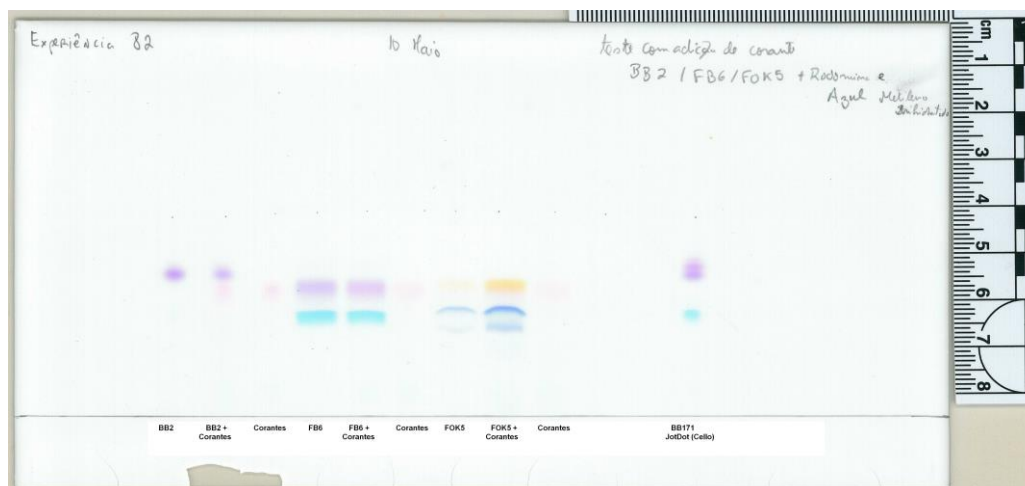


Figura B.73 - Resultado do teste para verificar o efeito da irregularidade no valor de Rf de um corante adicionado

C Registo digital das placas cromatográficas quando expostas a radiação UV e ao ensaio de luminescência (IR)

C.1 Esferográficas

C.1.1 Esferográficas azuis

C.1.1.1 Teste datas diferentes

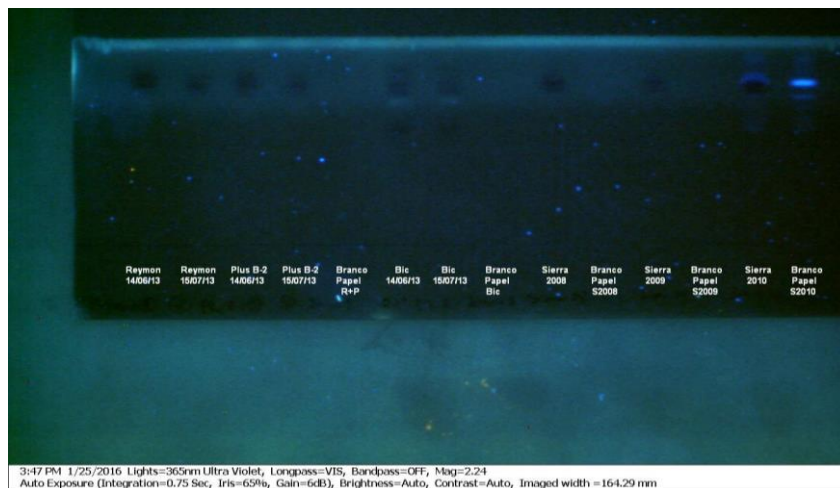


Figura C.1 – Registo da exposição a radiação UV a 365nm do teste de datas diferentes das esferográficas azuis

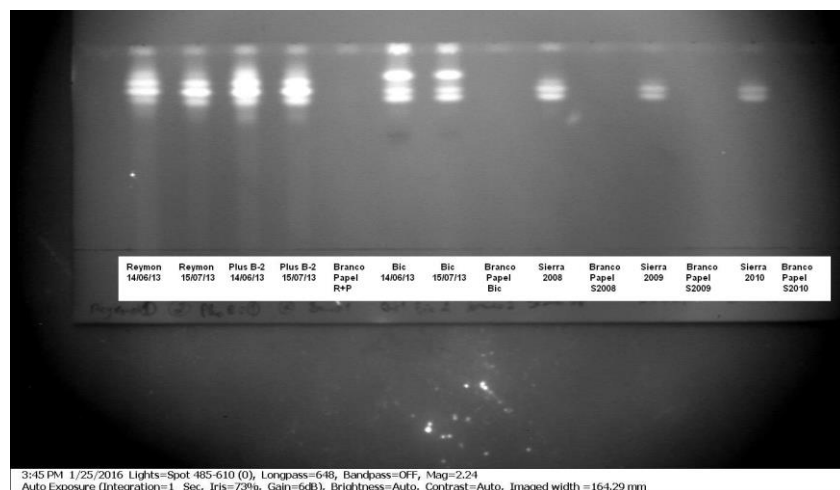


Figura C.2 - Registo da exposição a radiação IR do teste de datas diferentes das esferográficas azuis

C.1.1.2 Análise das tintas

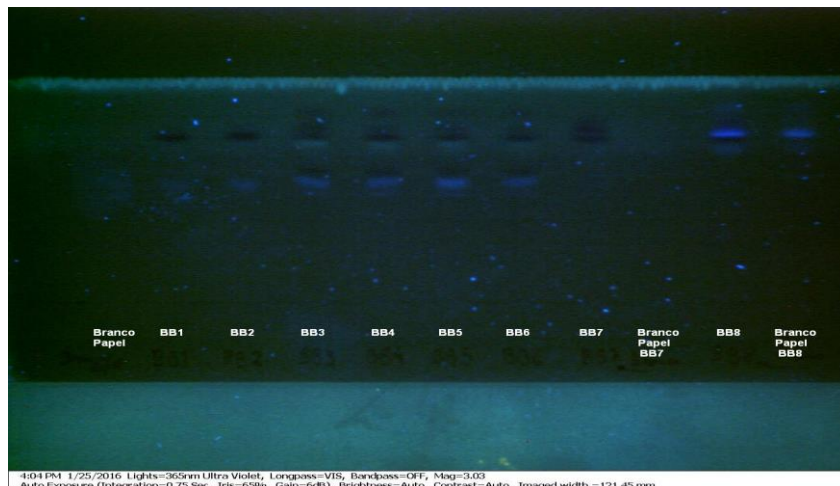


Figura C.3 – Registo da exposição a radiação UV a 365nm da análise de BB1 a BB33 (parte 1)

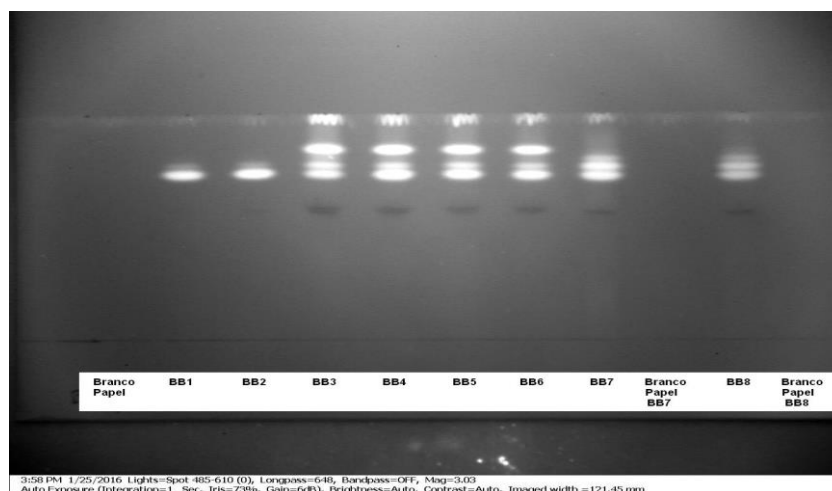


Figura C.4 - Registo da exposição a radiação IR da análise de BB1 a BB33 (parte 1)

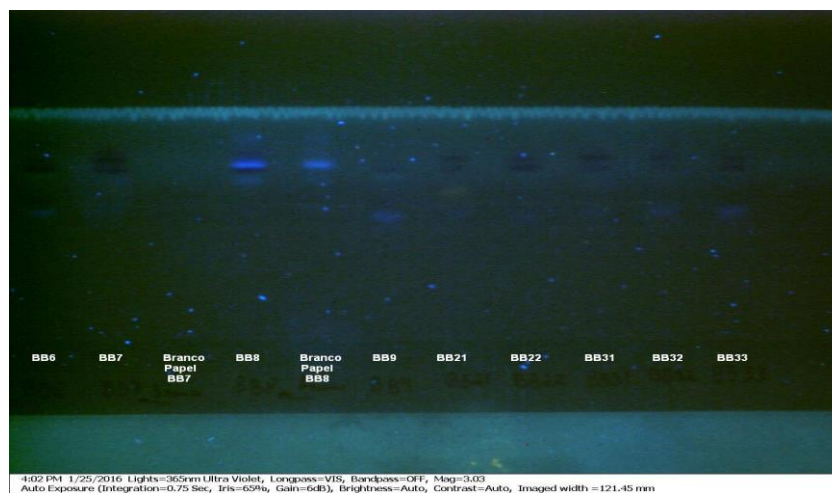


Figura C.5 - Registo da exposição a radiação UV a 365nm da análise de BB1 a BB33 (parte 2)

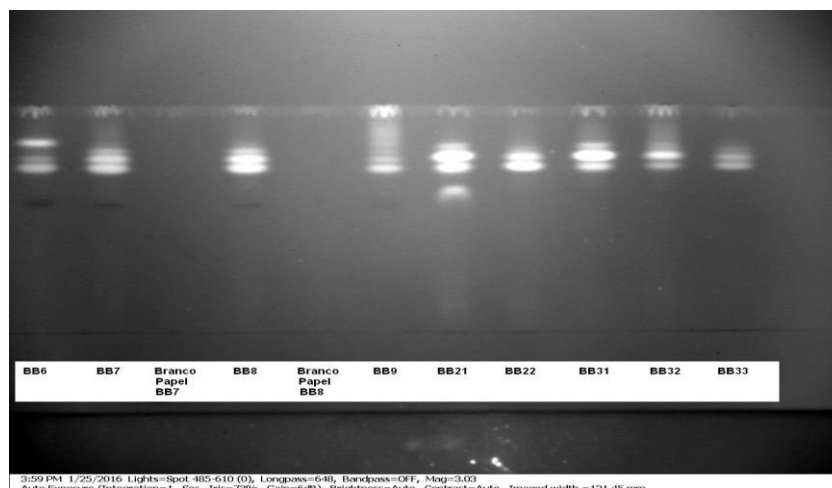


Figura C.6 - Registo da exposição a radiação IR da análise de BB1 a BB33 (parte 2)

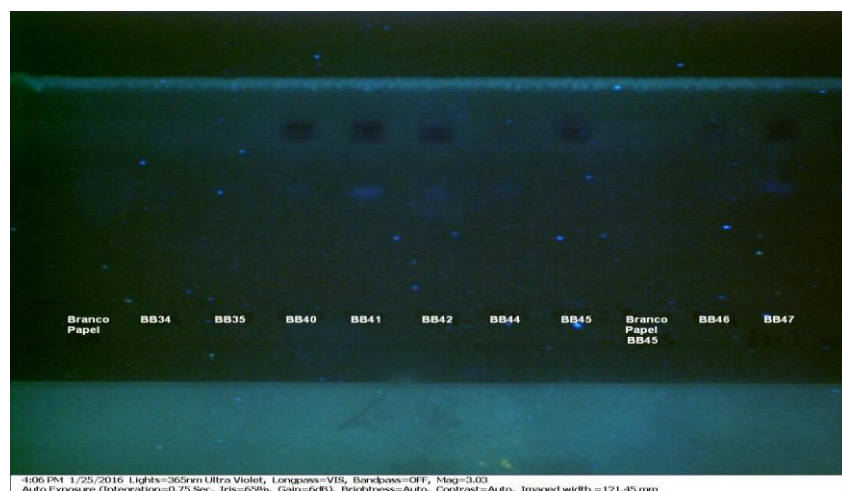


Figura C.7 – Registo da exposição a radiação UV a 365nm da análise de BB34 a BB53 (parte 1)

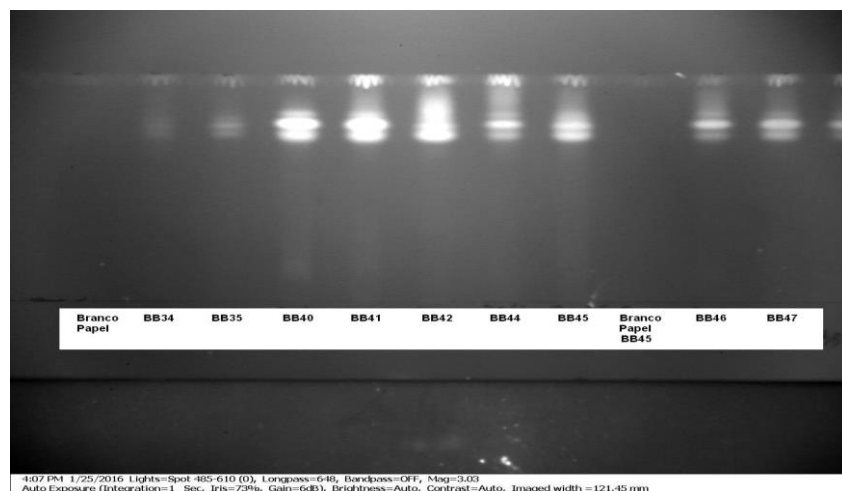


Figura C.8 – Registo da exposição a radiação IR da análise de de BB34 a BB53 (parte 1)

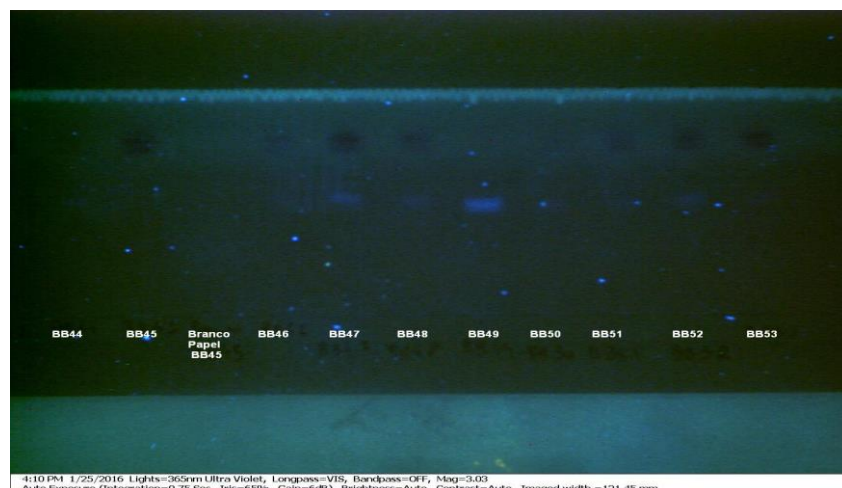


Figura C.9 – Registo da exposição a radiação UV a 365nm da análise de de BB34 a BB53 (parte 2)

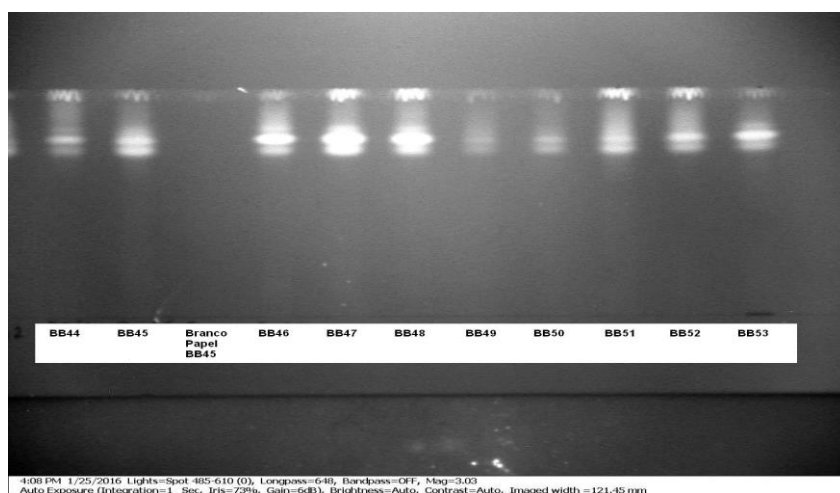


Figura C.10 - Registo da exposição a radiação IR da análise de de BB34 a BB53 (parte 2)

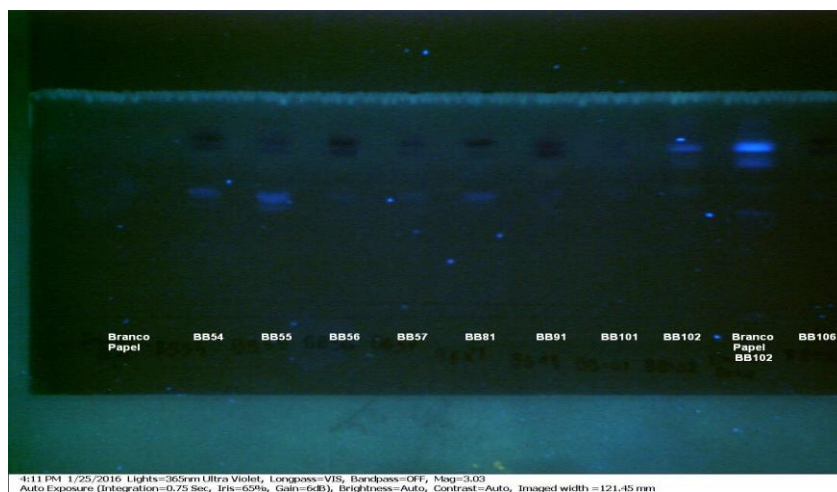


Figura C.11 – Registo da exposição a radiação UV a 365nm da análise de BB54 a BB131 (parte 1)

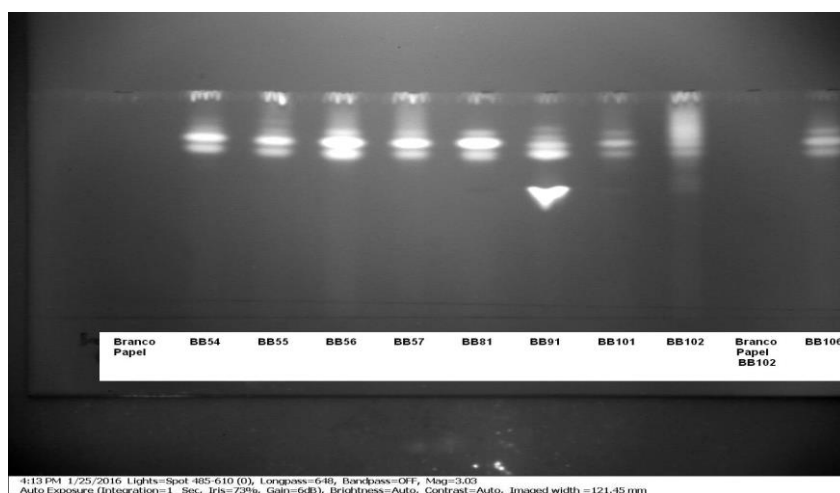


Figura C.12 – Registo da exposição a radiação IR da análise de BB54 a BB131 (parte 1)

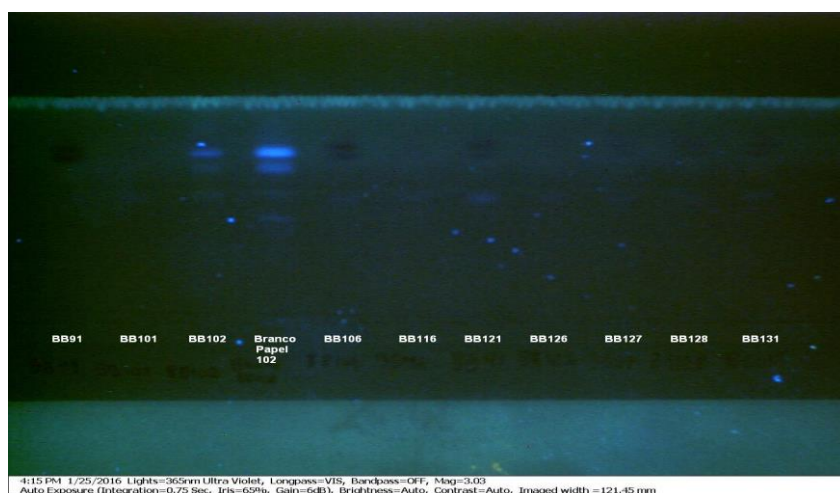


Figura C.13 – Registo da exposição a radiação UV a 365nm da análise de BB54 a BB131 (parte 2)

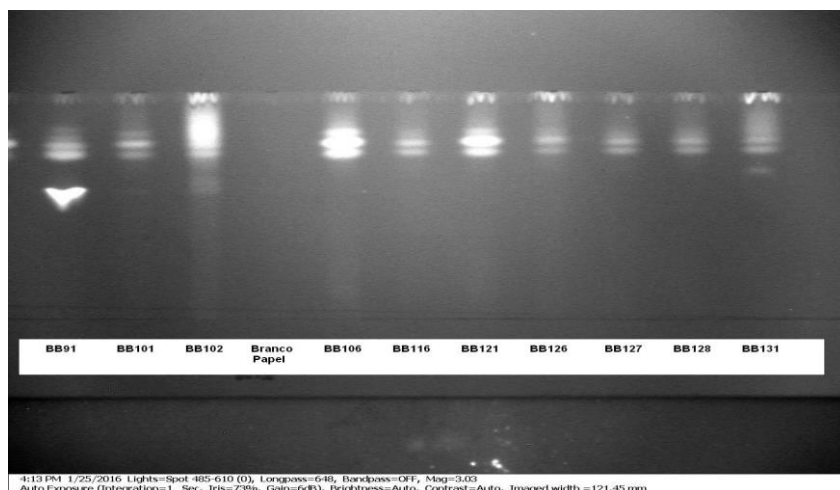


Figura C.14 - Registo da exposição a radiação IR da análise de BB54 a BB131 (parte 2)

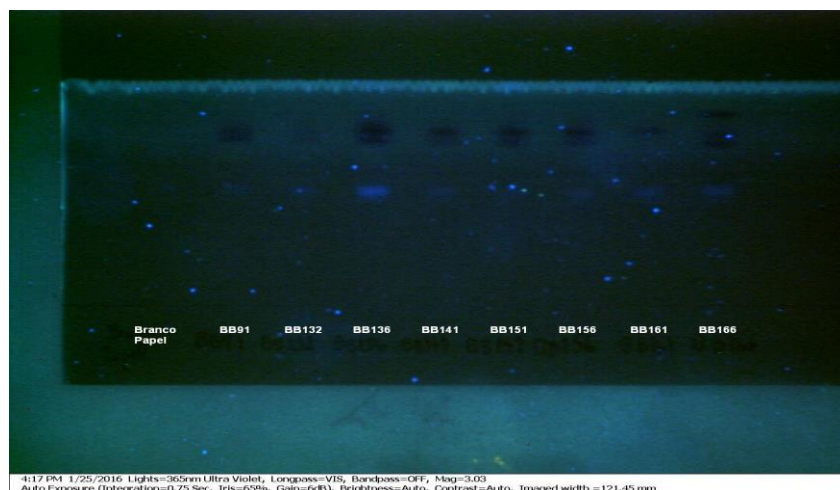


Figura C.15 – Registo da exposição a radiação UV a 365nm da análise de BB91 a BB166

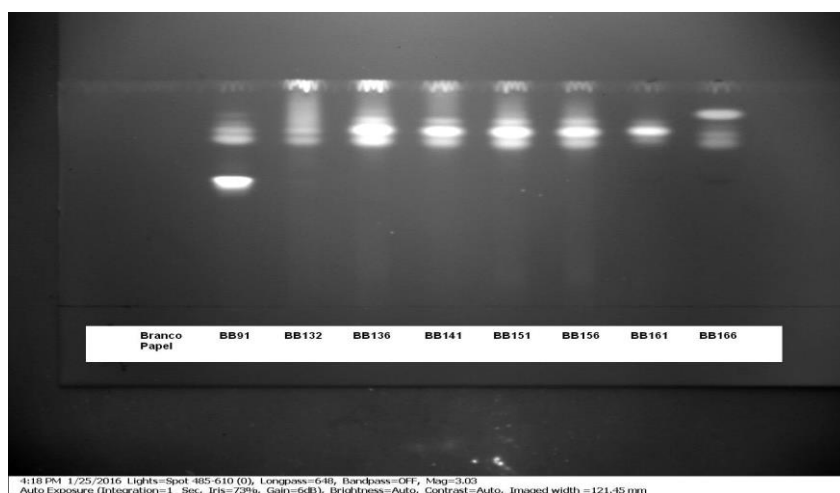


Figura C.16 – Registo da exposição a radiação IR da análise de BB91 a BB166

C.1.2 Esferográficas pretas

C.1.2.1 Análises das tintas

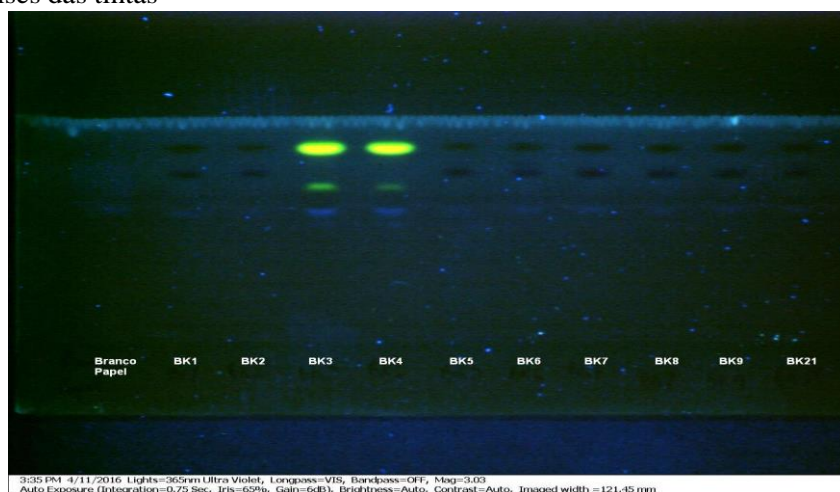


Figura C.17 – Registo da exposição a radiação UV a 365nm da análise de BK1 a BK34 (parte 1)

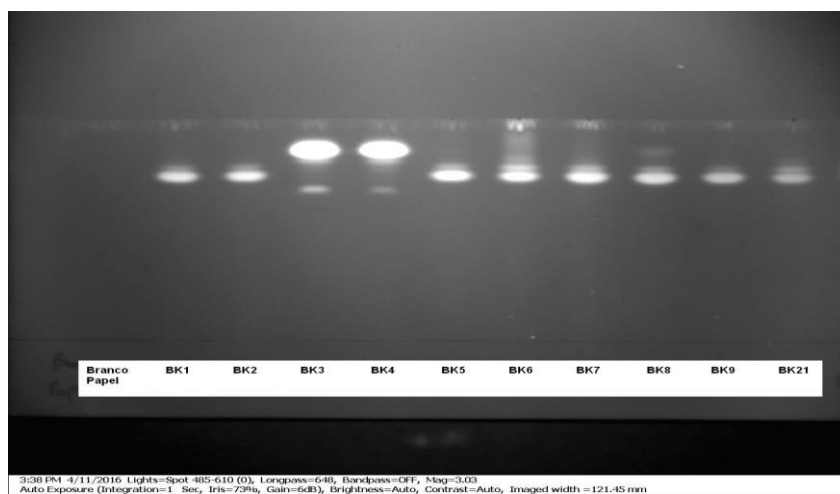


Figura C.18 - Registo da exposição a radiação IR da análise de BK1 a BK34 (parte 1)



Figura C.19 – Registo da exposição a radiação UV a 365nm da análise de BK1 a BK34 (parte 2)

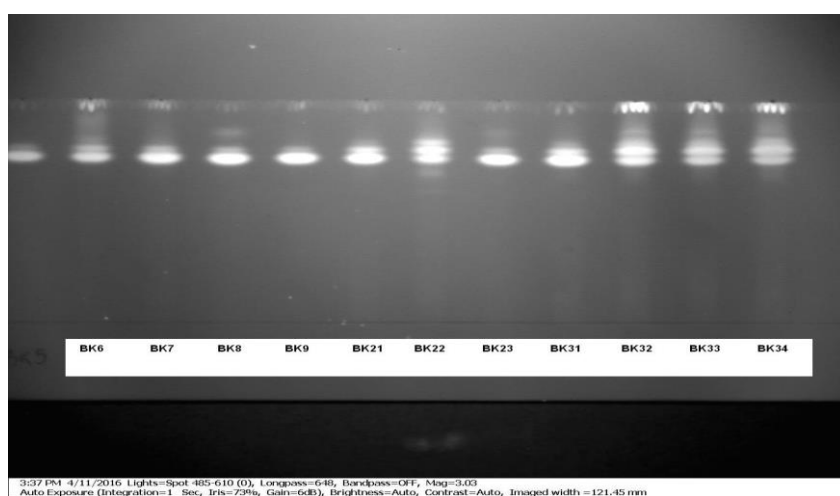


Figura C.20 - Registo da exposição a radiação IR da análise de BK1 a BK34 (parte 1)

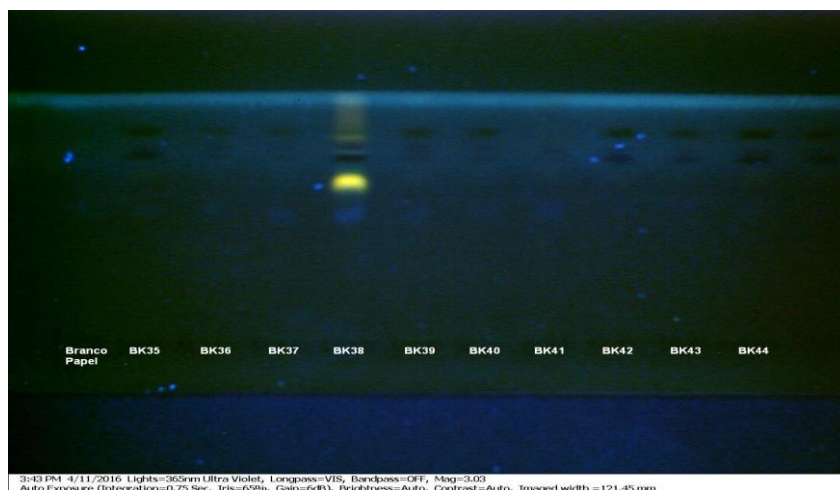


Figura C.21 – Registo da exposição a radiação UV a 365nm da análise de BK35 a BK73 (parte 1)

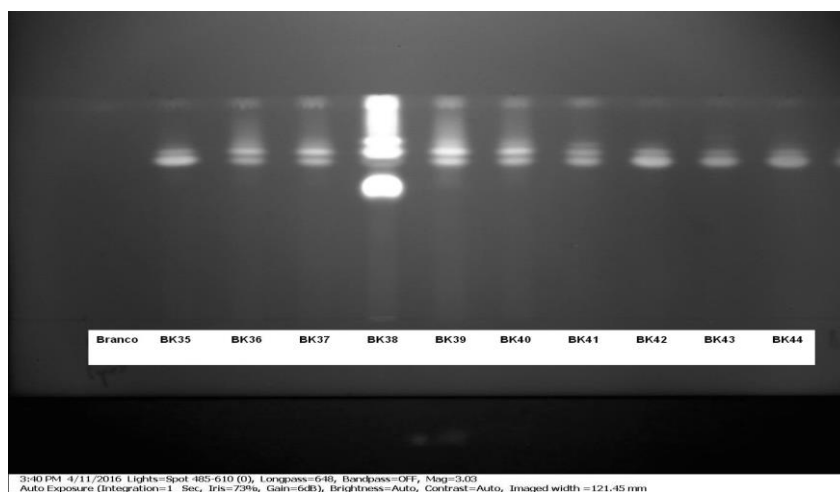


Figura C.22 - Registo da exposição a radiação IR da análise de BK35 a BK73 (parte 1)

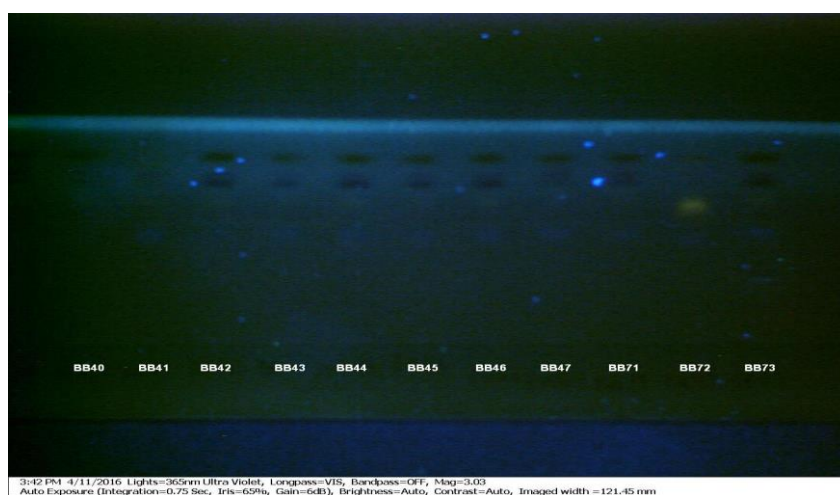


Figura C.23 – Registo da exposição a radiação UV a 365nm da análise de BK35 a BK73 (parte 2)

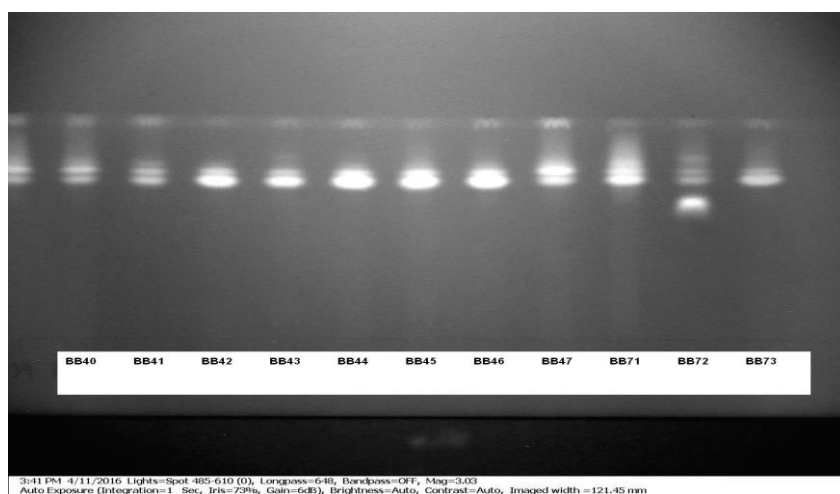


Figura C.24 - Registo da exposição a radiação IR da análise de BK35 a BK73 (parte 2)

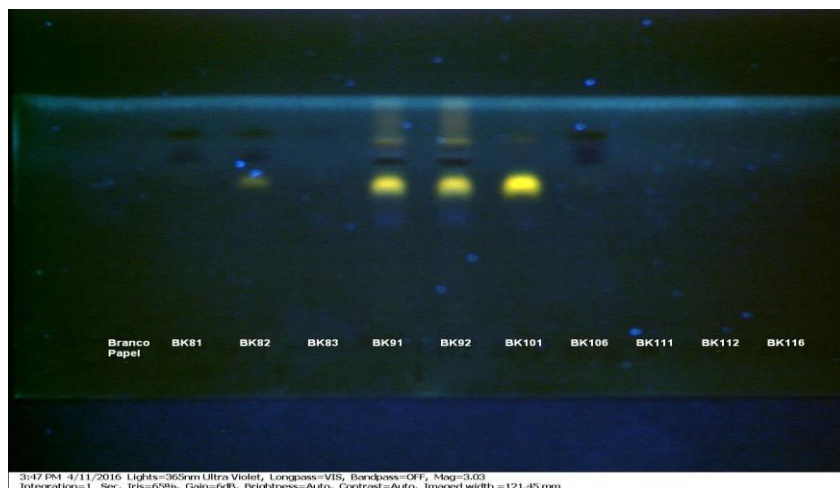


Figura C.25 – Registo da exposição a radiação UV a 365nm da análise de BK81 a BK137 (parte 1)

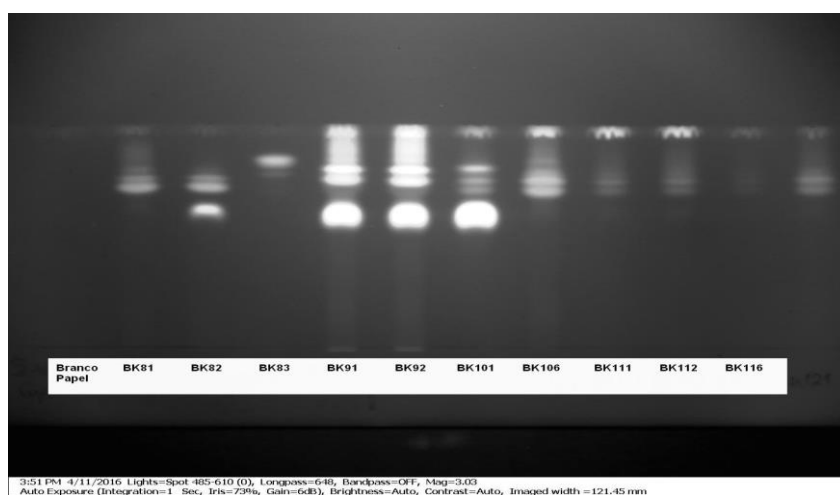


Figura C.26 - Registo da exposição a radiação IR da análise de BK81 a BK137 (parte 1)

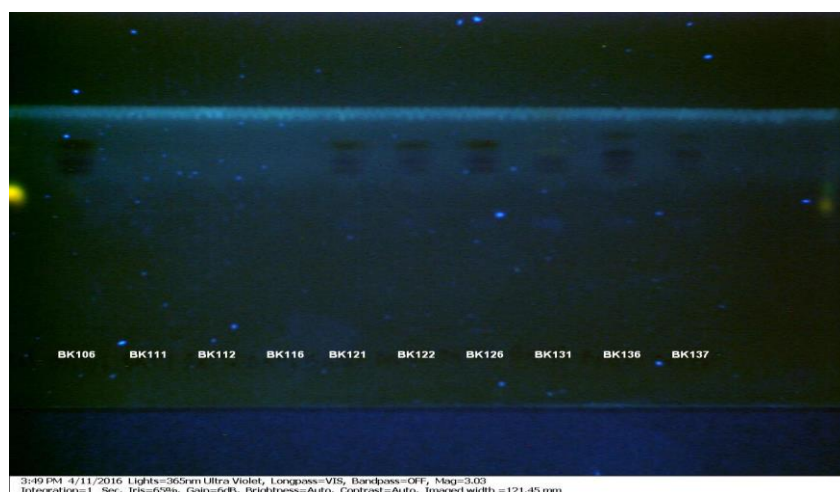


Figura C.27 - Registo da exposição a radiação UV a 365nm da análise de BK81 a BK137 (parte 2)

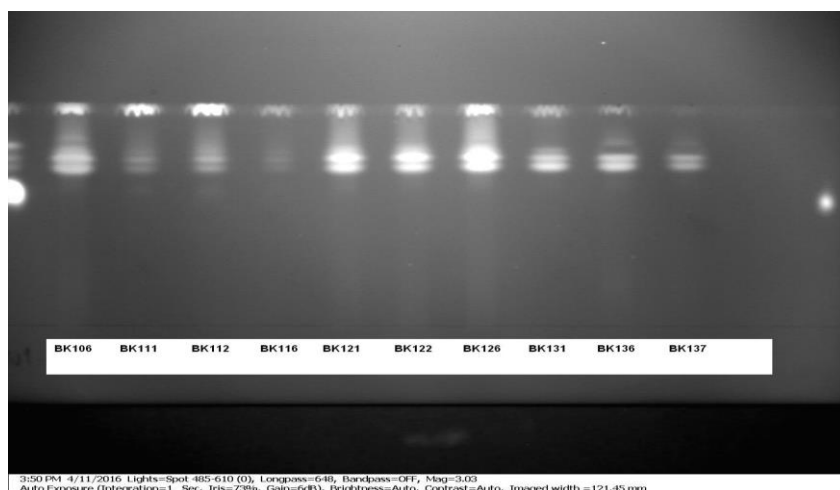


Figura C.28 - Registo da exposição a radiação IR da análise de BK81 a BK137 (parte 2)



Figura C.29 - Registo da exposição a radiação UV a 365nm da análise de BK146 a BK176)

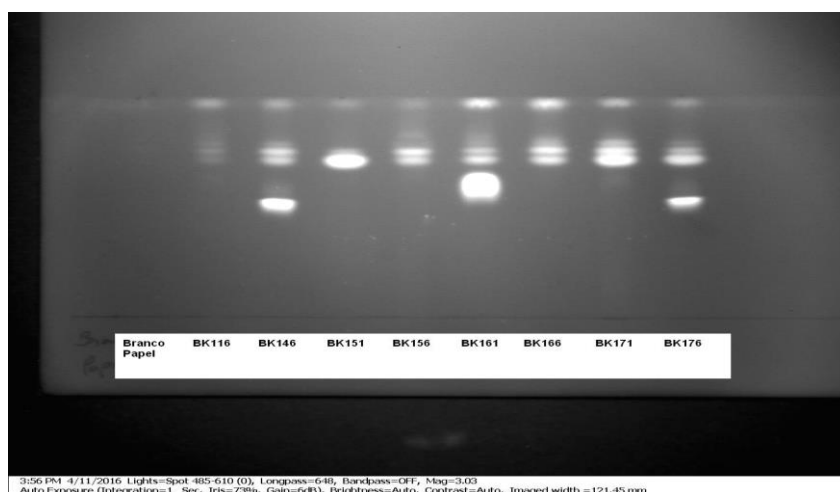


Figura C.30 - Registo da exposição a radiação IR da análise de BK146 a BK176

C.2 Canetas de Gel e rollerball

C.2.1 Testes

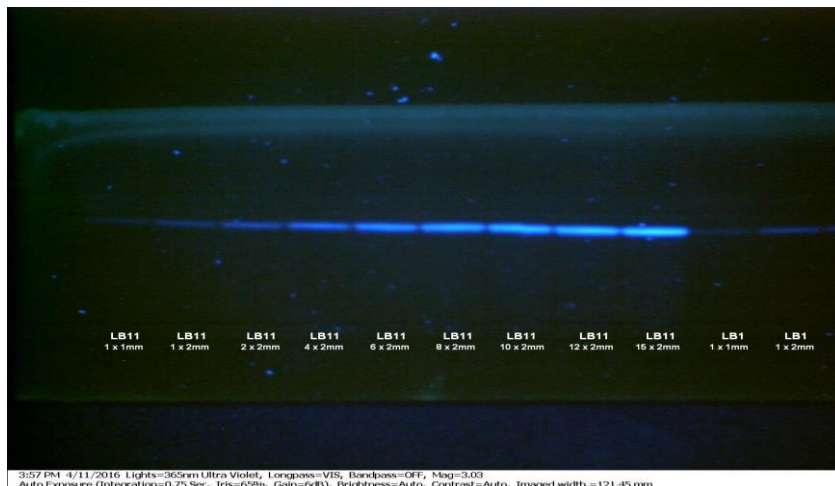


Figura C.31 - Registo da exposição a radiação UV a 365nm da análise de limite de deteção para LB1 e LB11 (parte 1)

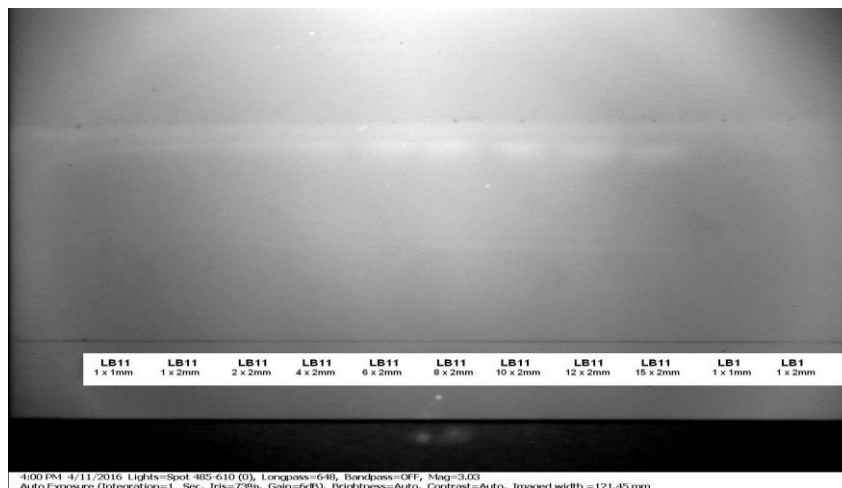


Figura C.32 - Registo da exposição a radiação IR da análise de limite de deteção para LB1 e LB11 (parte 1)

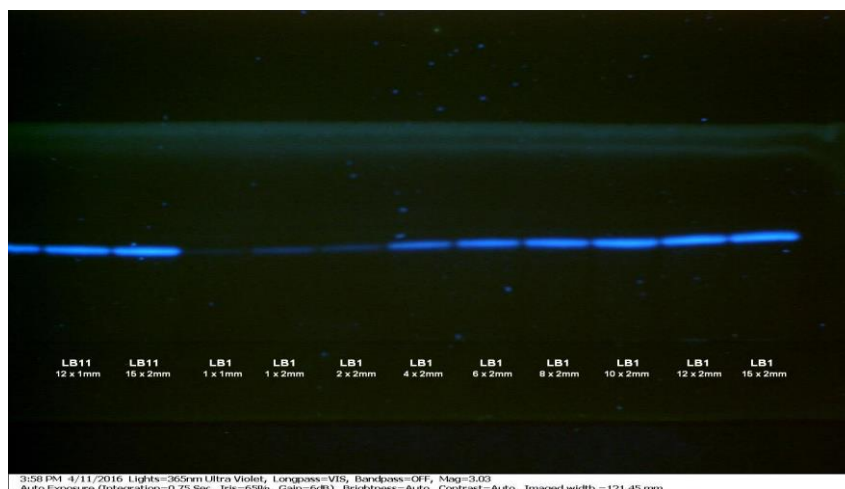


Figura C.33 - Registo da exposição a radiação UV a 365nm da análise de limite de deteção para LB1 e LB11 (parte 2)

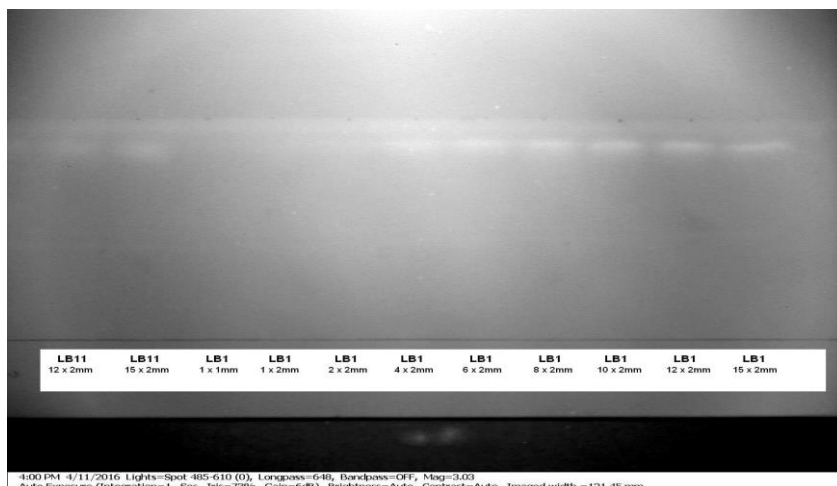


Figura C.34 - Registo da exposição a radiação IR da análise de limite de deteção para LB1 e LB11 (parte 2)

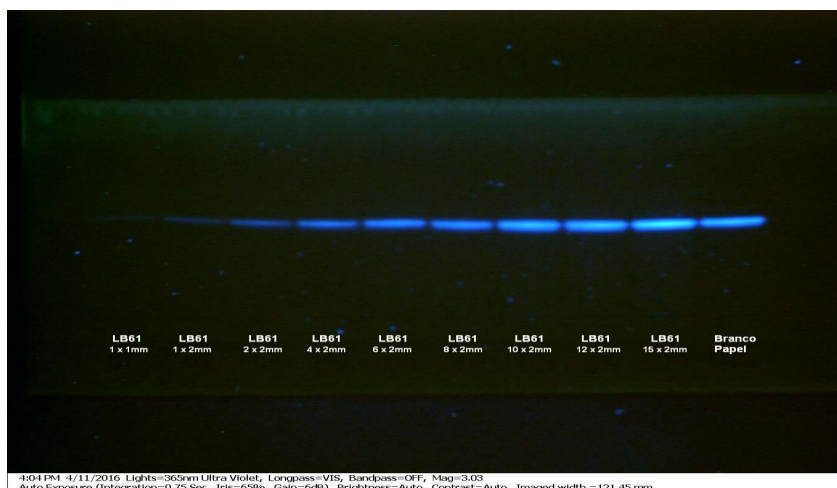


Figura C.35 - Registo da exposição a radiação UV a 365nm da análise de limite de deteção para LB61, LK1, LK11 e LK71 (parte 1)

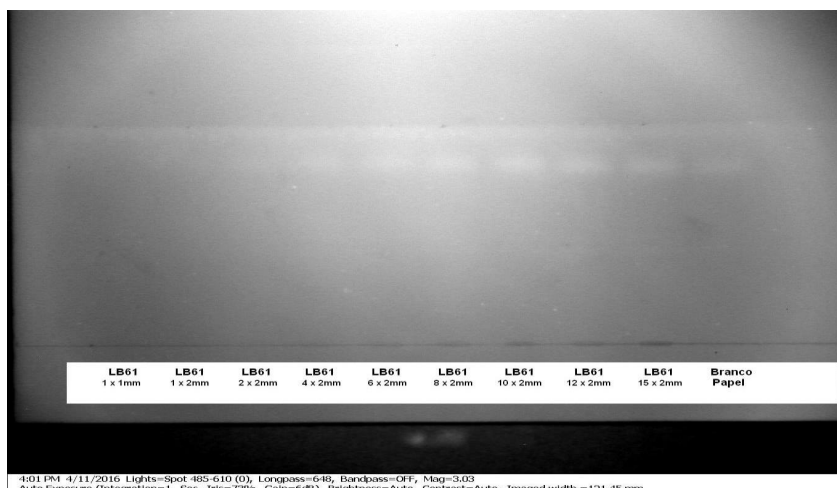


Figura C.36 - Registo da exposição a radiação IR da análise de limite de deteção para LB61, LK1, LK11 e LK71 (parte 1)

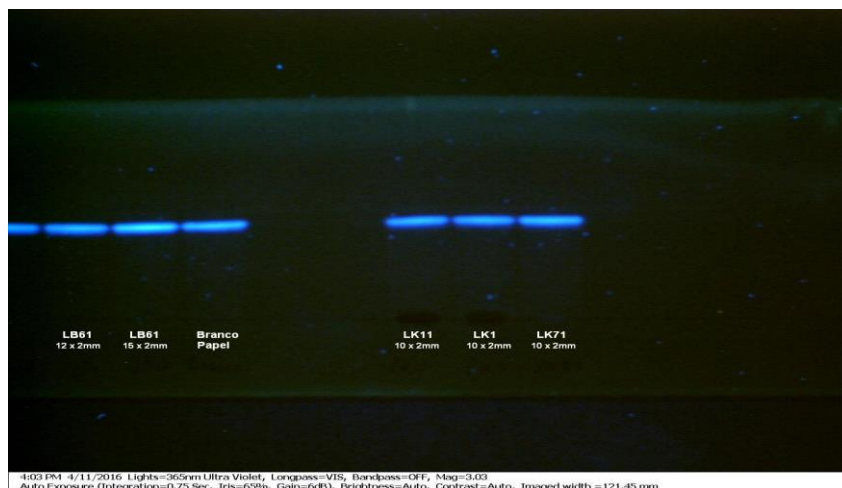


Figura C.37 - Registo da exposição a radiação UV a 365nm da análise de limite de deteção para LB61, LK1, LK11 e LK71 (parte 2)

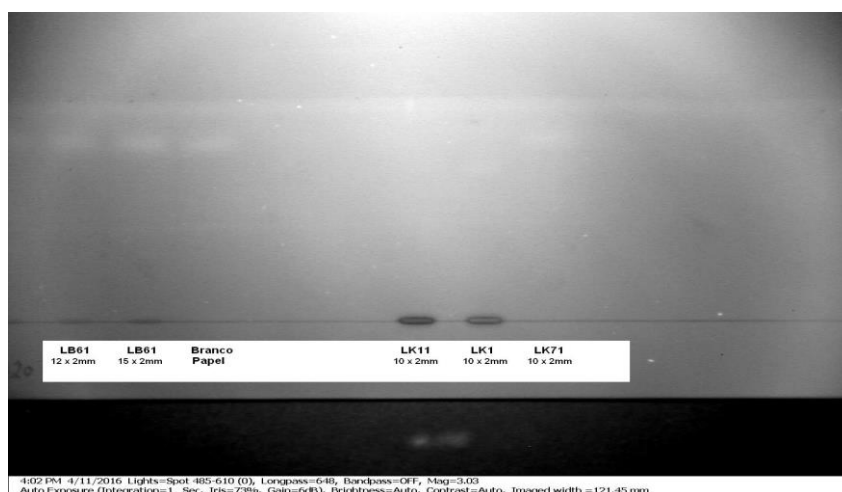


Figura C.38 - Registo da exposição a radiação IR da análise de limite de deteção para LB61, LK1, LK11 e LK71 (parte 2)

C.3 Canetas de ponta de feltro

C.3.1 Testes



Figura C.39 - Registo da exposição a radiação UV a 365nm da análise de teste de eluição para tintas de canetas de ponta de feltro azuis, utilizando a primeira fase móvel – n-hexano, acetona e etanol

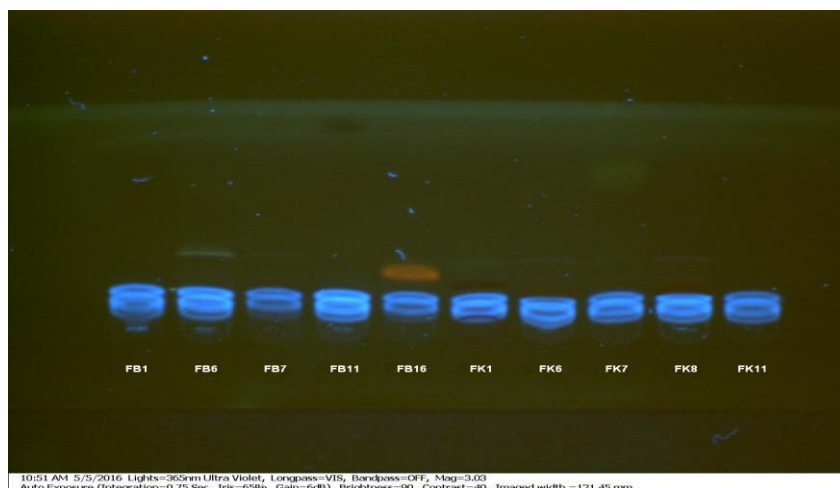


Figura C.40 - Registo da exposição a radiação UV a 365nm da análise de teste de eluição para tintas de canetas de ponta de feltro, utilizando a segunda fase móvel – butanol, etanol e H₂O

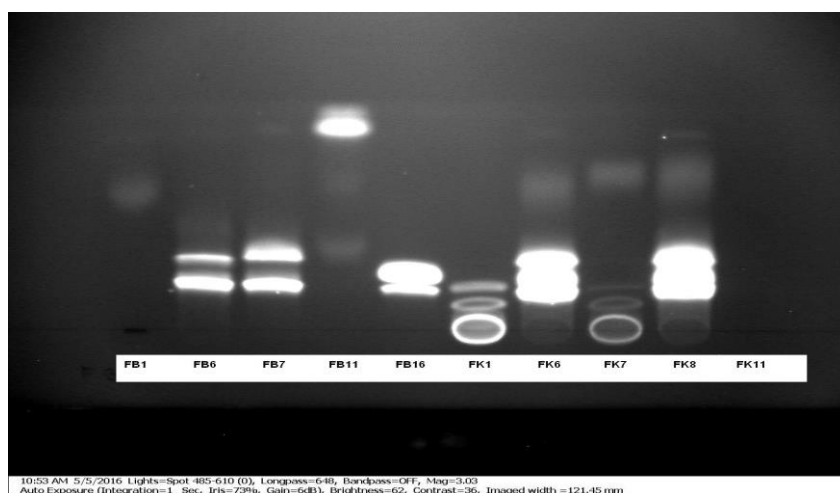


Figura C.41 - Registo da exposição a radiação IR da análise de teste de eluição para tintas de canetas de ponta de feltro, utilizando a segunda fase móvel – butanol, etanol e H₂O

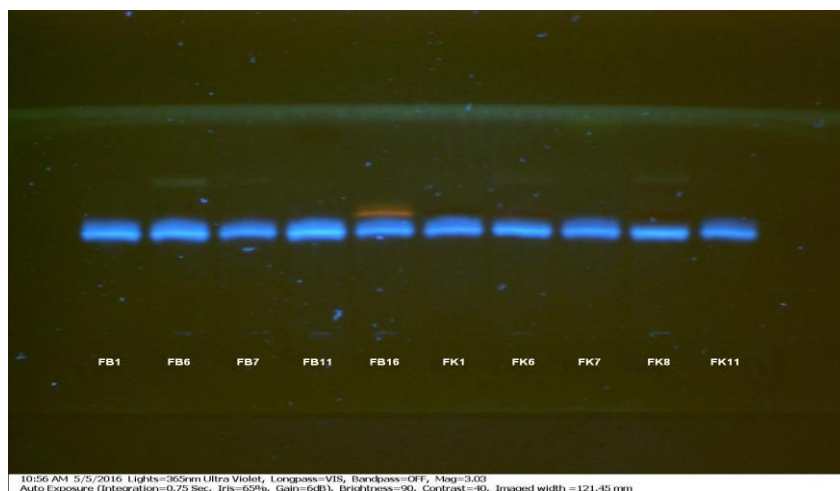


Figura C.42 - Registo da exposição a radiação UV a 365nm da análise de teste de eluição para tintas de canetas de ponta de feltro, utilizando a terceira fase móvel – acetato de etilo, etanol e H₂O

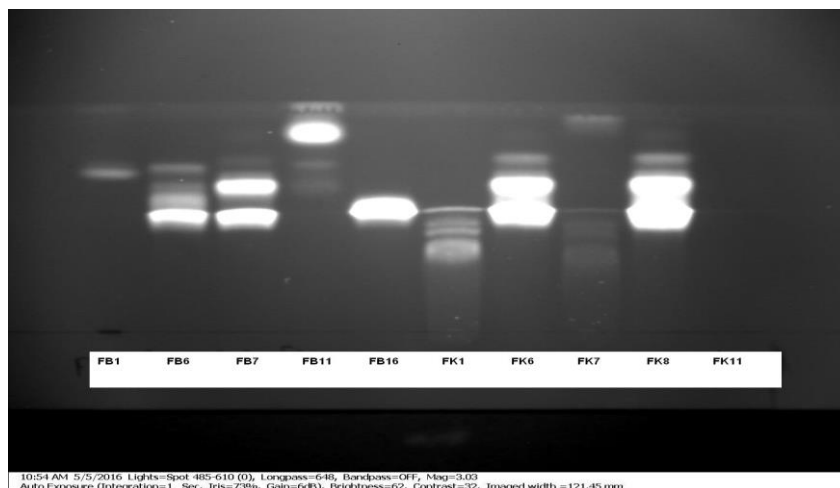


Figura C.43 - Registo da exposição a radiação IR da análise de teste de eluição para tintas de canetas de ponta de feltro, utilizando a terceira fase móvel – acetato de etilo, etanol e H₂O

C.3.2 Análise das tintas

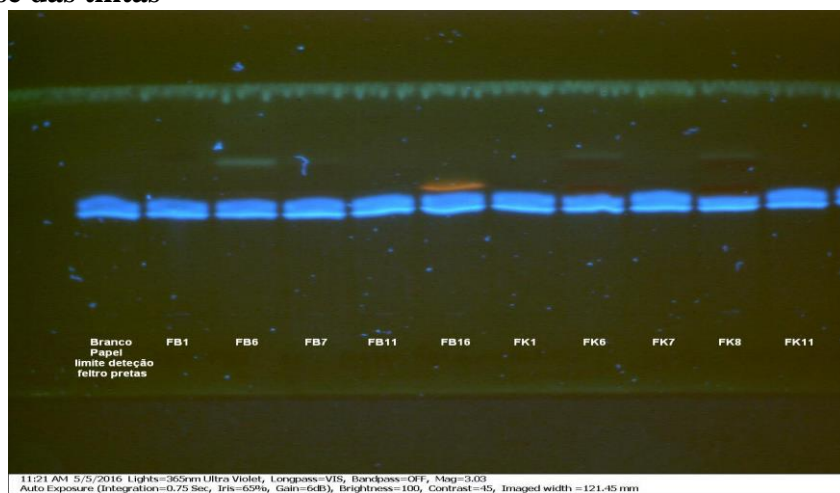


Figura C.44 – Registo da exposição a radiação UV a 365nm da análise das tintas de canetas de ponta de feltro azuis (FB1 a FB16) e pretas (FK1 a FK11) (parte 1)

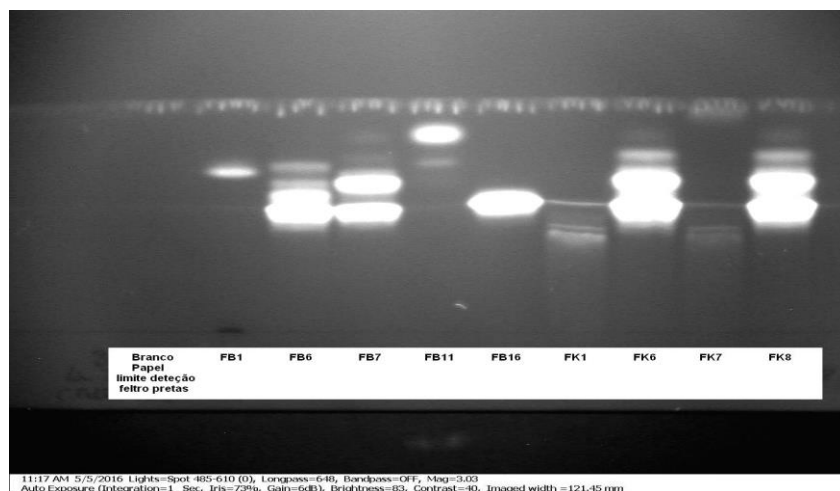


Figura C.45 - Registo da exposição a radiação IR da análise das tintas de canetas de ponta de feltro azuis (FB1 a FB16) e pretas (FK1 a FK11) (parte 1)

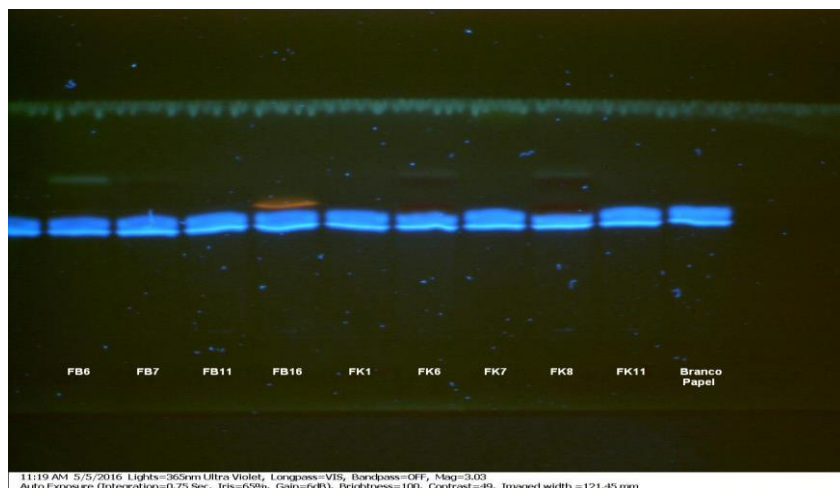


Figura C.46 - Registo da exposição a radiação UV a 365nm da análise das tintas de canetas de ponta de feltro azuis (FB1 a FB16) e pretas (FK1 a FK11) (parte 2)

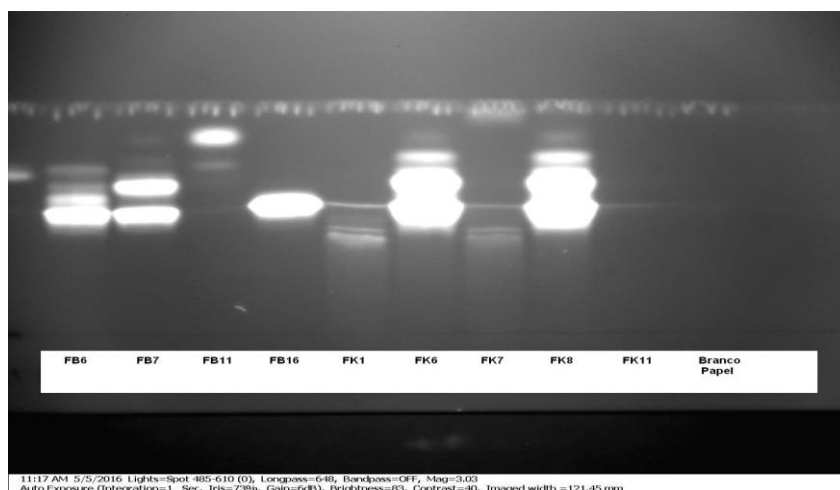


Figura C.47 - Registo da exposição a radiação IR da análise das tintas de canetas de ponta de feltro azuis (FB1 a FB16) e pretas (FK1 a FK11) (parte 2)

C.4 Canetas de tinta permanente

C.4.1 Testes

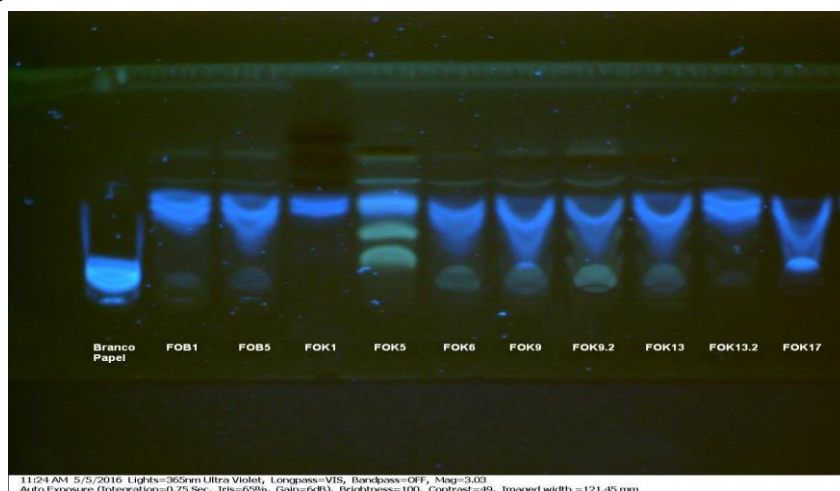


Figura C.48 - Registo da exposição a radiação UV a 365nm do teste de eluição para tintas de canetas de tinta permanente, utilizando como solventes de extração de amostra DMF e ácido acético glacial (parte 1)

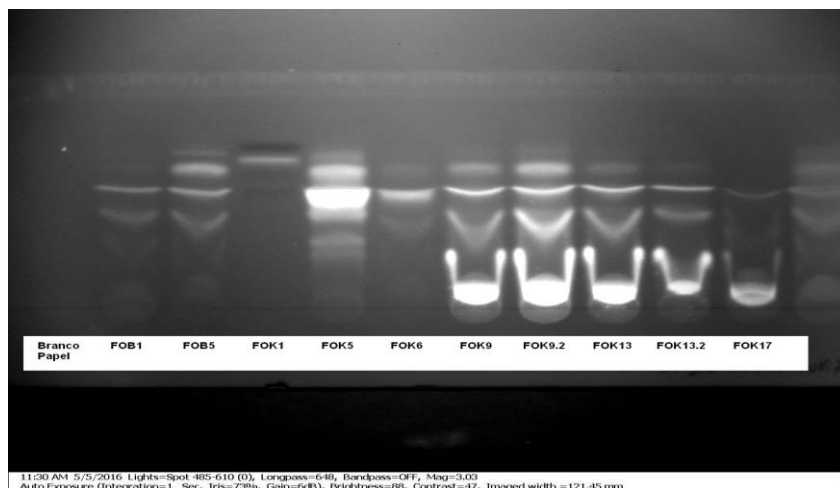


Figura C.49 - Registo da exposição a radiação IR da análise do teste de eluição para tintas de canetas de tinta permanente, utilizando como solventes de extração de amostra DMF e ácido acético glacial (parte 1)

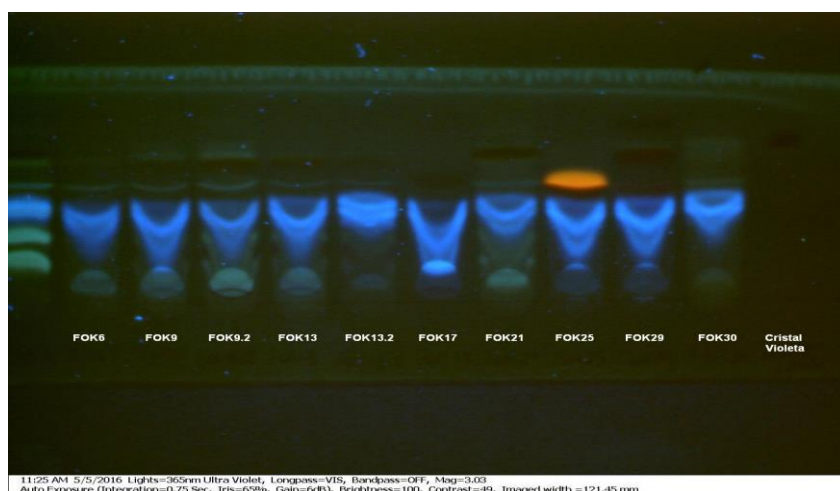


Figura C.50 - Registo da exposição a radiação UV a 365nm da análise do teste de eluição para tintas de canetas de tinta permanente, utilizando como solventes de extração de amostra DMF e ácido acético glacial (parte 2)

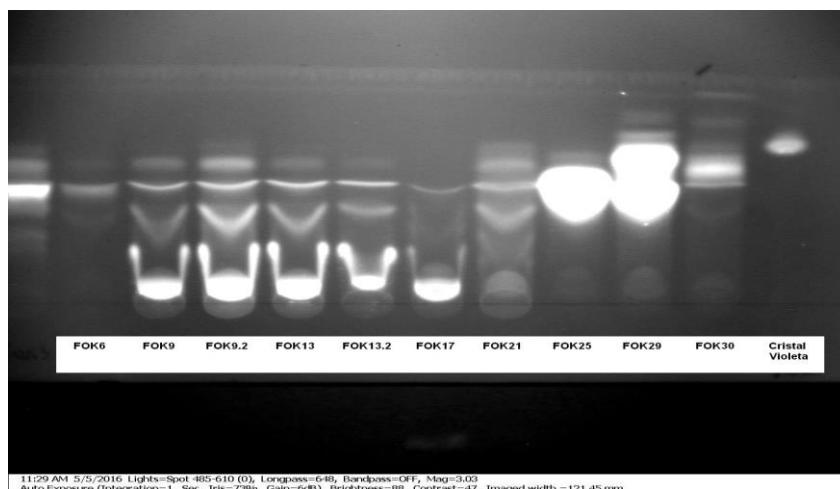


Figura C.51 - Registo da exposição a radiação IR da análise do teste de eluição para tintas de canetas de tinta permanente, utilizando como solventes de extração de amostra DMF e ácido acético glacial (parte 2)

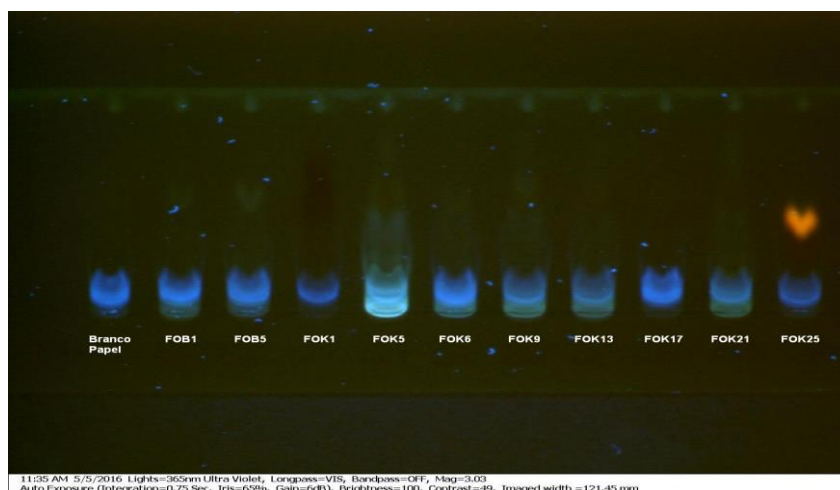


Figura C.52 - Registo da exposição a radiação UV a 365nm do teste de eluição para tintas de canetas de tinta permanente, utilizando como solventes de extração de amostra etanol, ácido acético glacial e H₂O (parte 1)

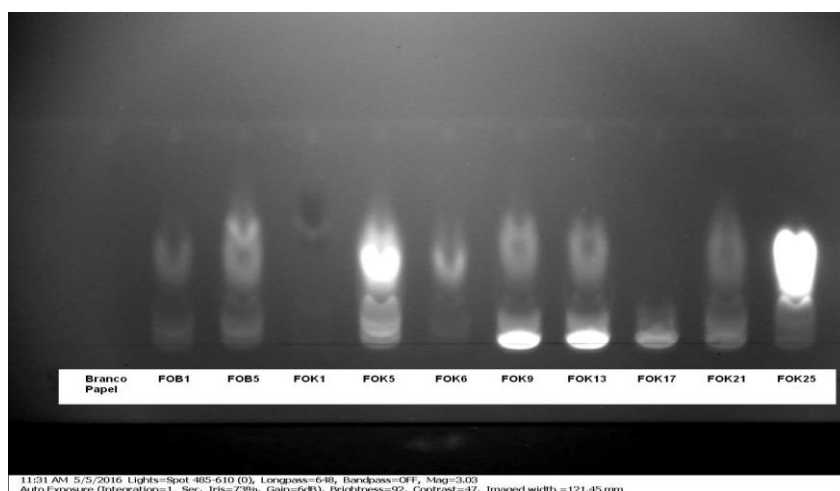


Figura C.53 - Registo da exposição a radiação IR do teste de eluição para tintas de canetas de tinta permanente, utilizando como solventes de extração de amostra etanol, ácido acético glacial e H₂O (parte 1)

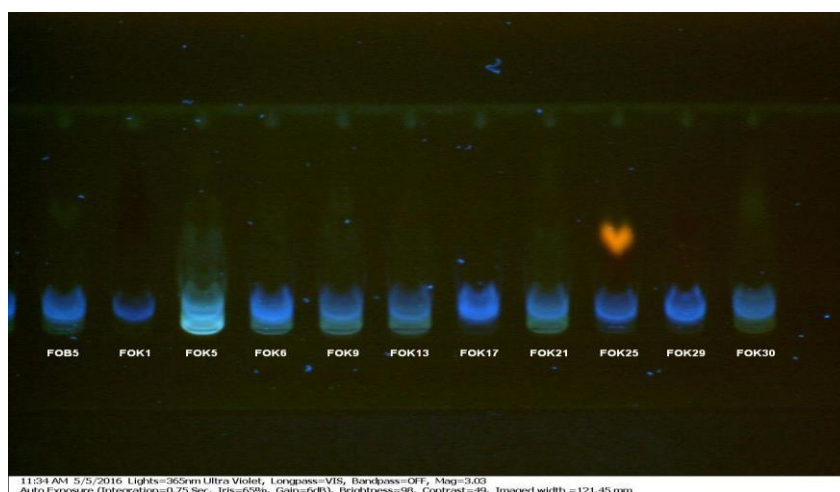


Figura C.54 - Registo da exposição a radiação UV a 365nm do teste de eluição para tintas de canetas de tinta permanente, utilizando como solventes de extração de amostra etanol, ácido acético glacial e H₂O (parte 2)

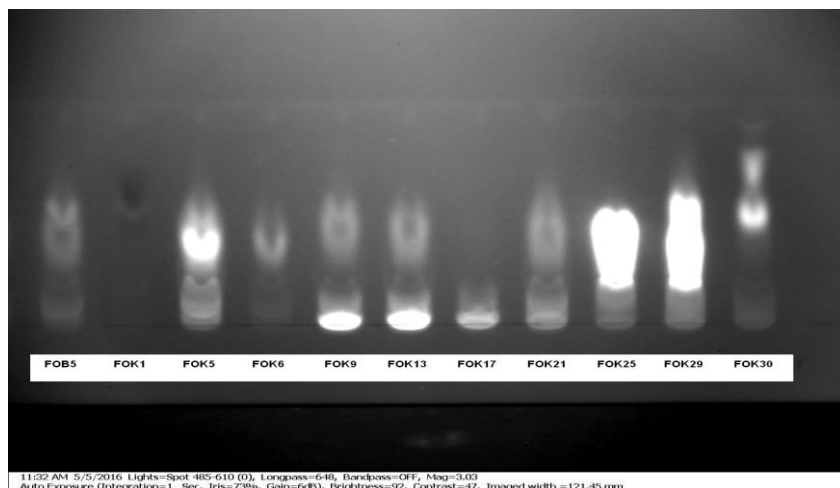


Figura C.55 - Registo da exposição a radiação IR do teste de eluição para tintas de canetas de tinta permanente, utilizando como solventes de extração de amostra etanol, ácido acético glacial e H₂O (parte 2)

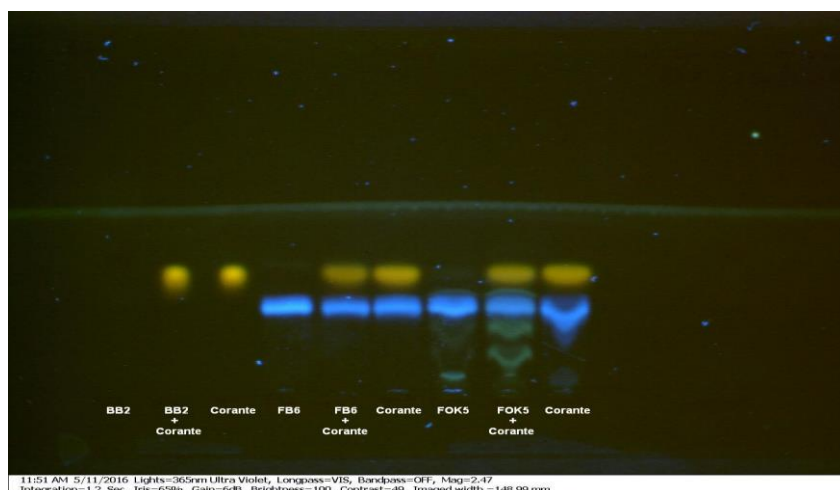


Figura C.56 - Registo da exposição a radiação UV a 365nm do teste para verificar o efeito da irregularidade no valor de R_f de um corante adicionado

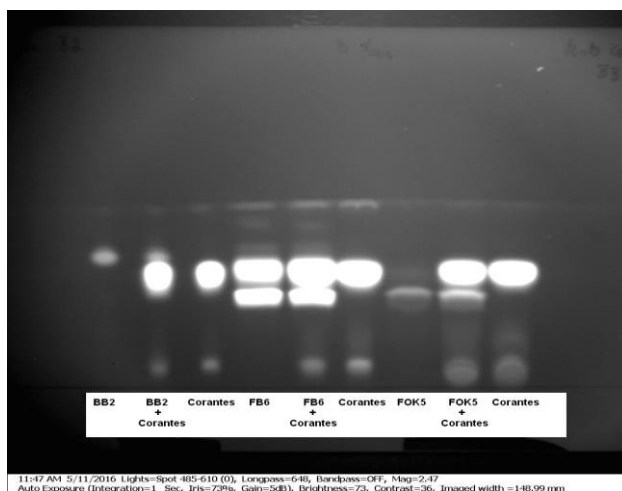


Figura C.57 - Registo da exposição a radiação IR do teste para verificar o efeito da irregularidade no valor de R_f de um corante adicionado

C.4.2 Análise das tintas

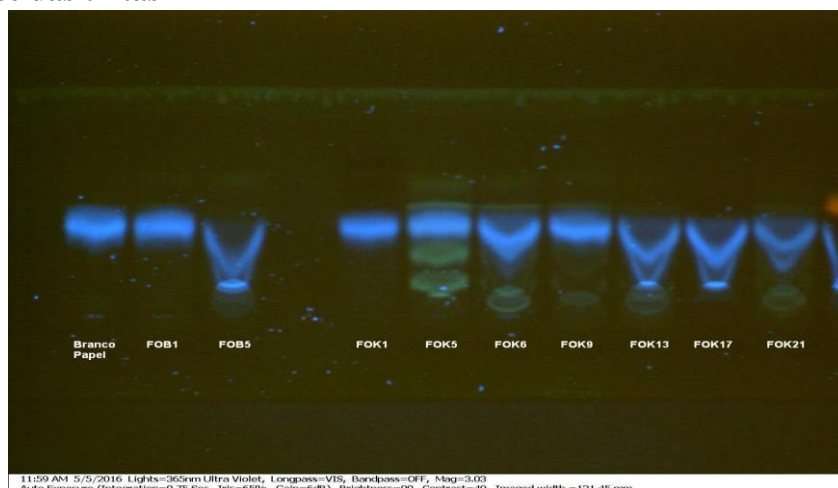


Figura C.58 - Registo da exposição a radiação UV a 365nm da análise das tintas das canetas de tinta permanente azuis (FOB1 a BO5) e pretas (FOK1 a FOK30) (parte 1)

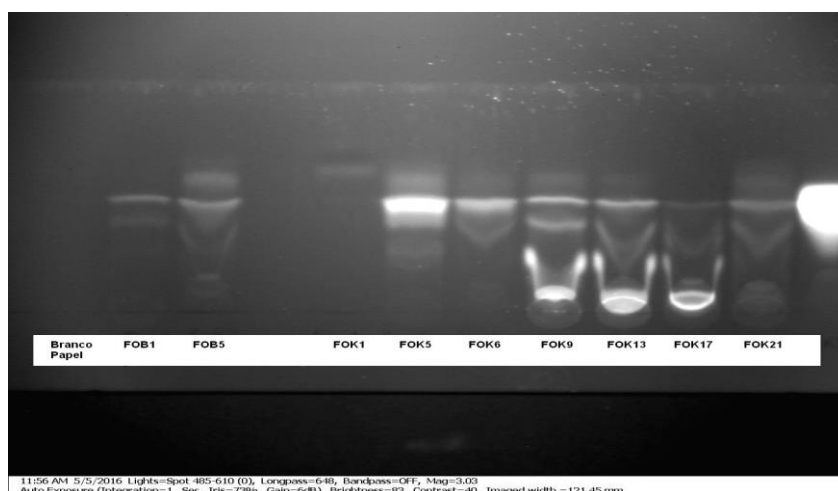


Figura C.59 - Registo da exposição a radiação IR da análise das tintas das canetas de tinta permanente azuis (FOB1 a BO5) e pretas (FOK1 a FOK30) (parte 1)

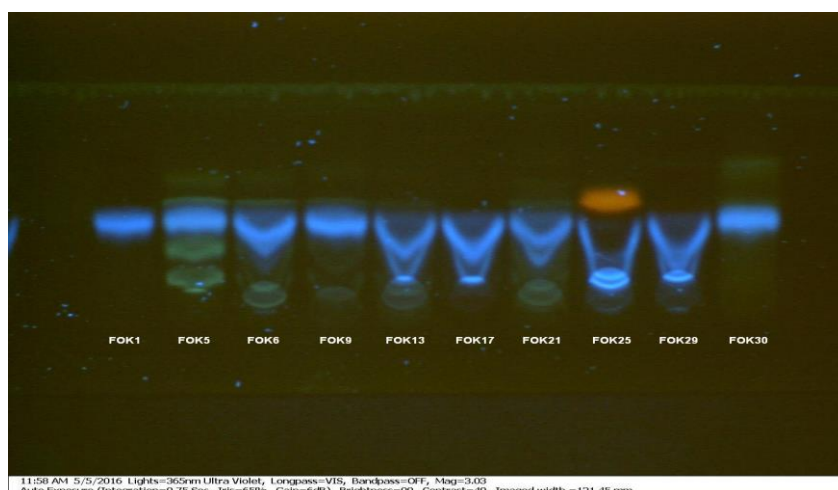


Figura C.60 - Registo da exposição a radiação UV a 365nm da análise das tintas das canetas de tinta permanente azuis (FOB1 a BO5) e pretas (FOK1 a FOK30) (parte 2)

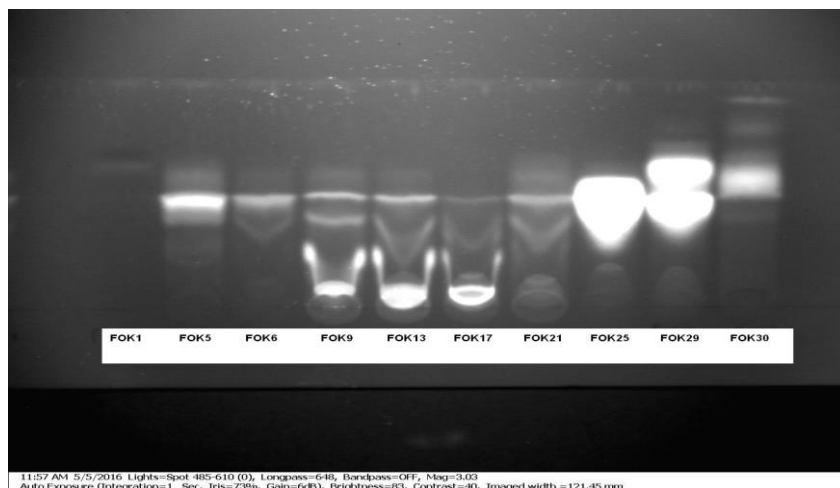


Figura C.61 - Registo da exposição a radiação IR da análise das tintas das canetas de tinta permanente azuis (FOB1 a BO5) e pretas (FOK1 a FOK30) (parte 2)

C.5 Comparações de placas de HPTLC

C.5.1 Nano-SIL-20™

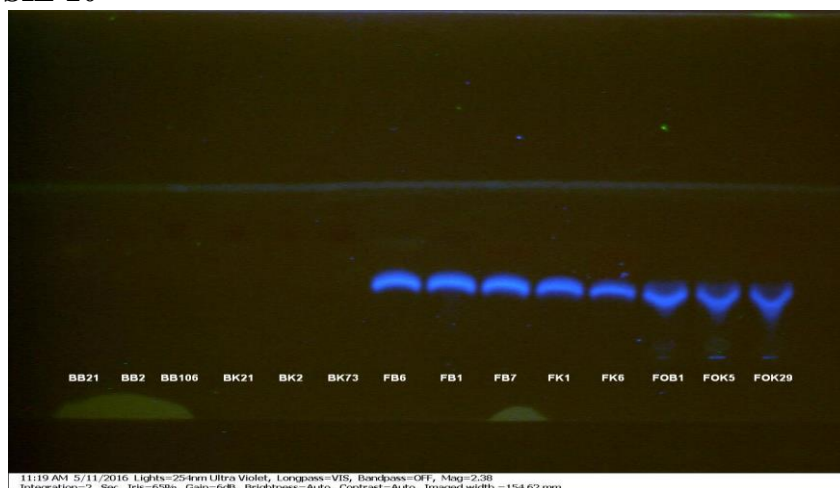


Figura C.62 - Registo da exposição a radiação UV a 254nm da análise na placa Nano-SIL-20

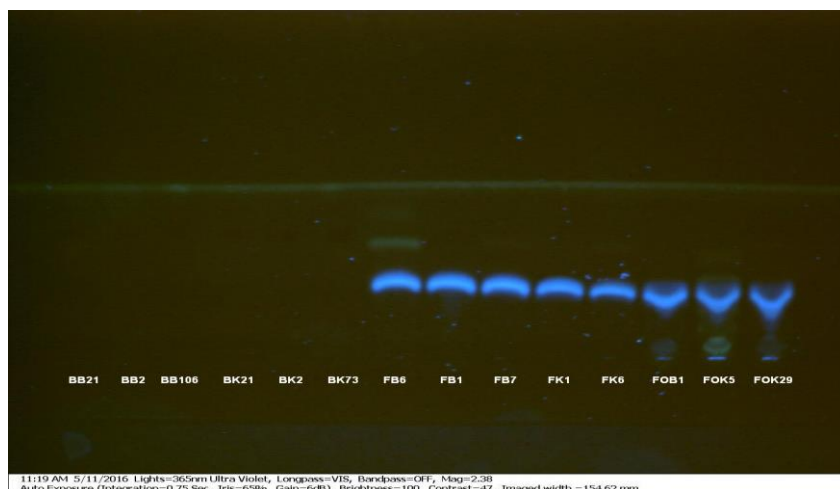


Figura C.63 - Registo da exposição a radiação UV a 365nm da análise na placa Nano-SIL-20

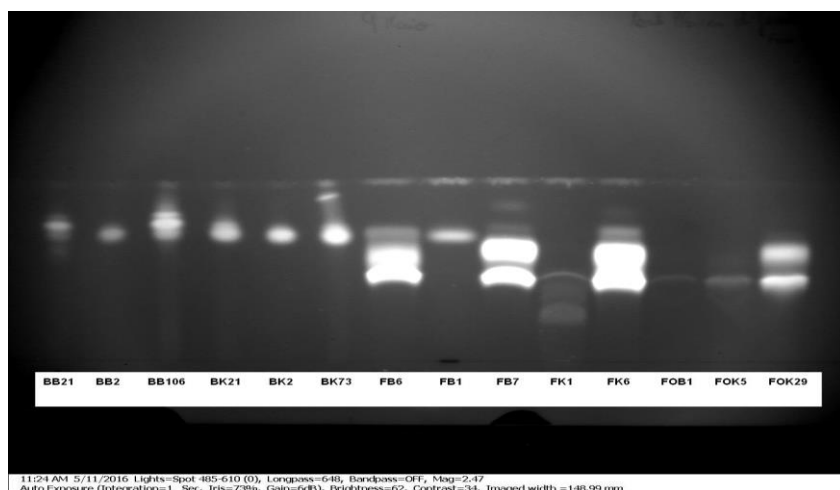


Figura C.64 - Registo da exposição a radiação IR da análise na placa Nano-SIL-20

C.5.2 Nano-SIL-20™ UV254

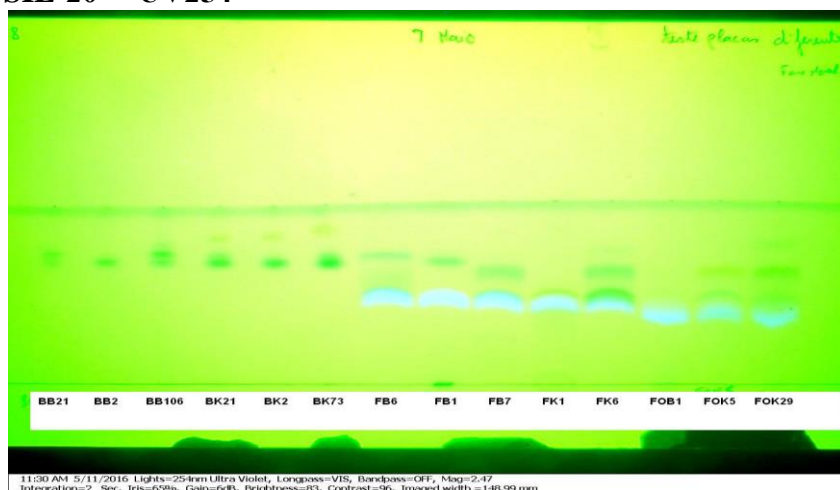


Figura C.65 - Registo da exposição a radiação UV a 254nm da análise na placa Nano-SIL-20 UV254

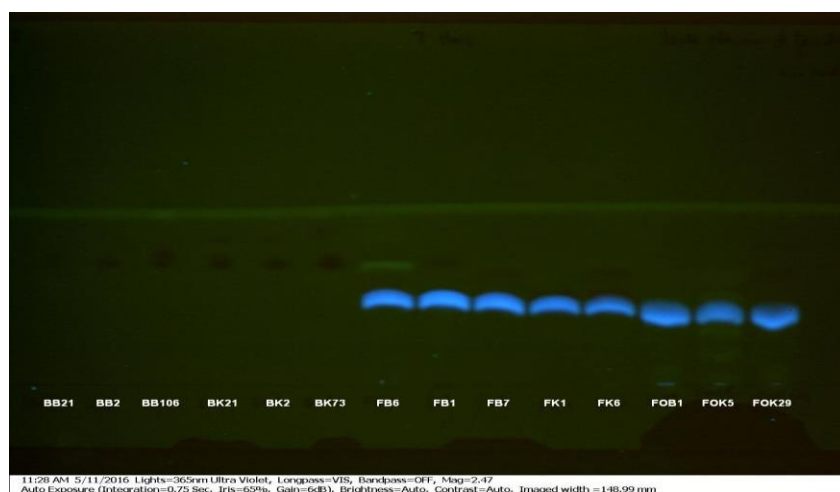


Figura C.66 - Registo da exposição a radiação UV a 365nm da análise na placa Nano-SIL-20 UV254 UV365

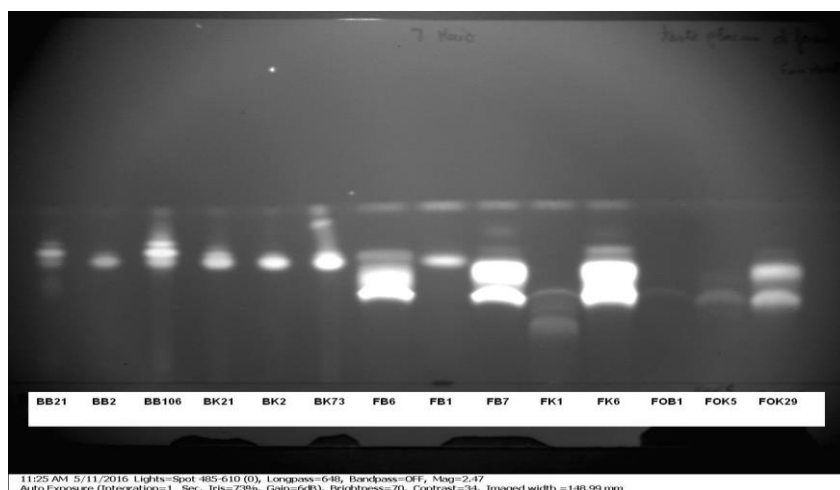


Figura C.67 - Registo da exposição a radiação IR da análise na placa Nano-SIL-20 UV254

C.5.3 Nano-DURASIL™

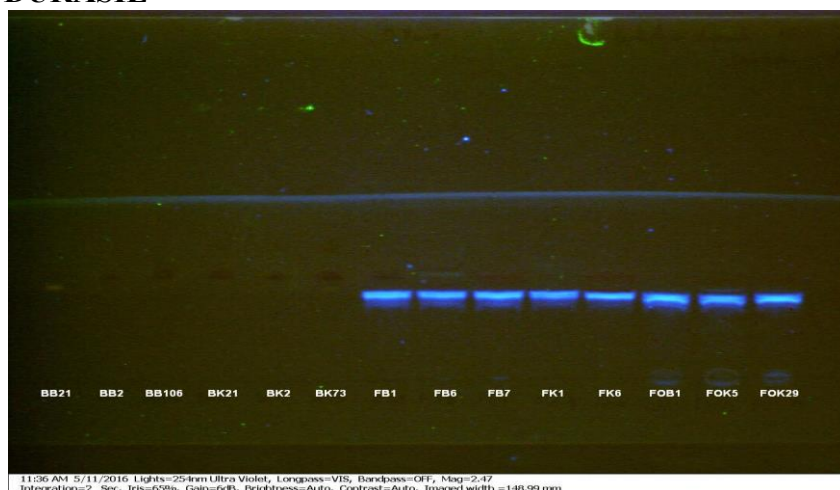


Figura C.68 - Registo da exposição a radiação UV a 254nm da análise na placa Nano-DURASIL

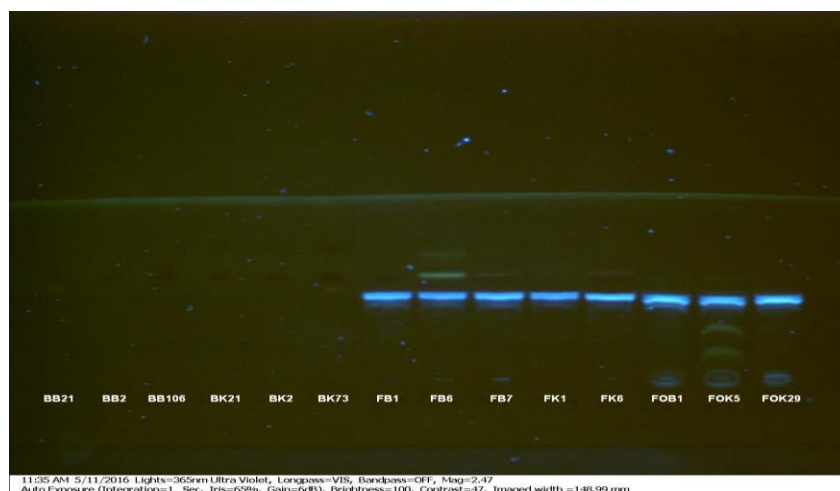


Figura C.69 - Registo da exposição a radiação UV a 365nm da análise na placa Nano-DURASIL

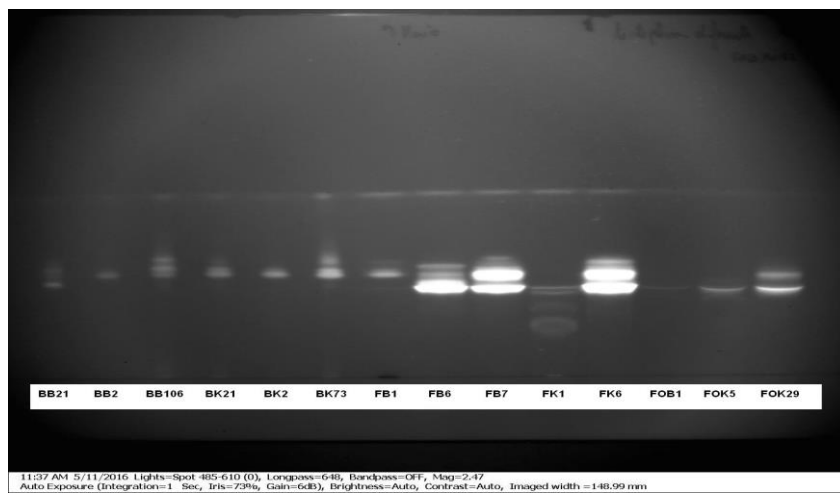


Figura C.70 - Registo da exposição a radiação IR da análise na placa Nano-DURASIL

C.5.4 Nano-ADAMANT™

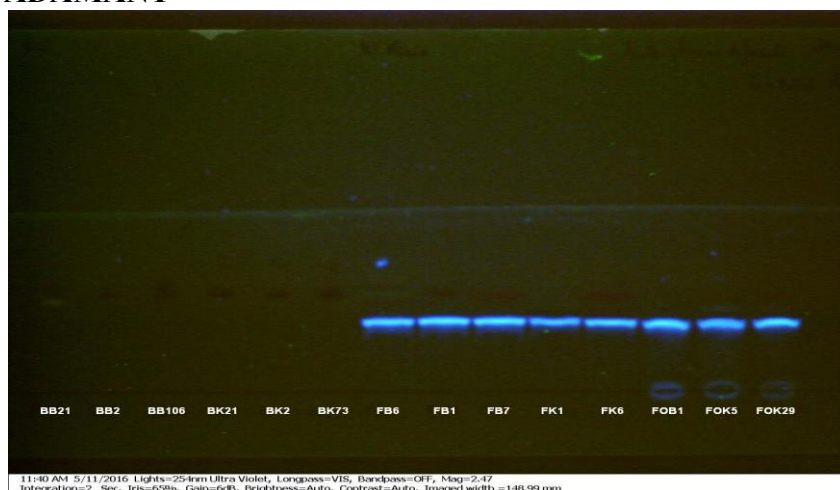


Figura C.71 - Registo da exposição a radiação UV a 254nm da análise de Nano-ADAMANT



Figura C.72 - Registo da exposição a radiação UV a 365nm da análise na placa Nano-ADAMANT

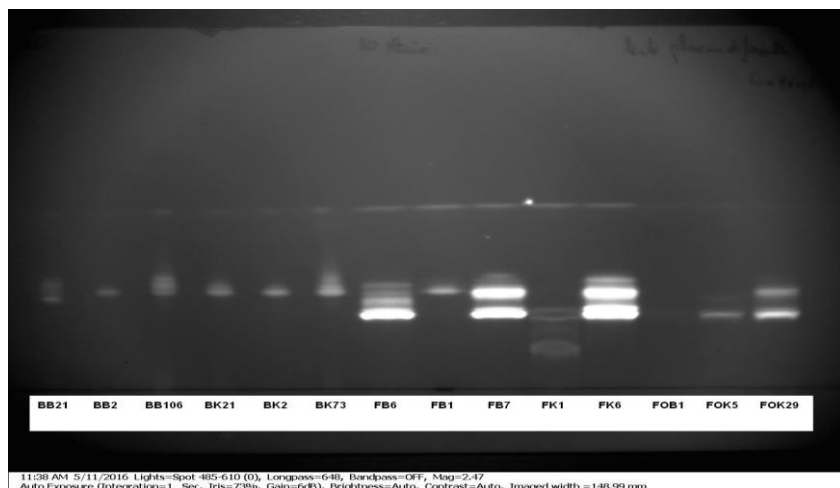


Figura C.73 - Registo da exposição a radiação IR da análise na placa Nano-ADAMANT

C.5.5 Nano-ADAMANT™ UV254

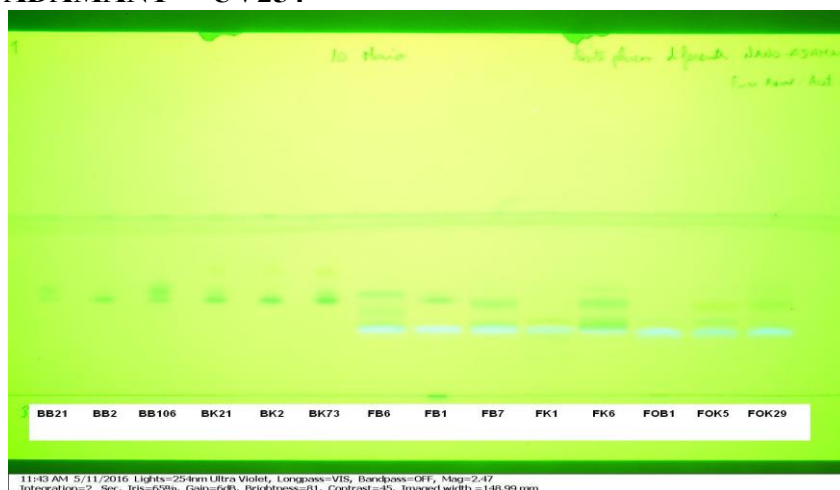


Figura C.74 - Registo da exposição a radiação UV a 254nm da análise na placa Nano-ADAMANT UV254

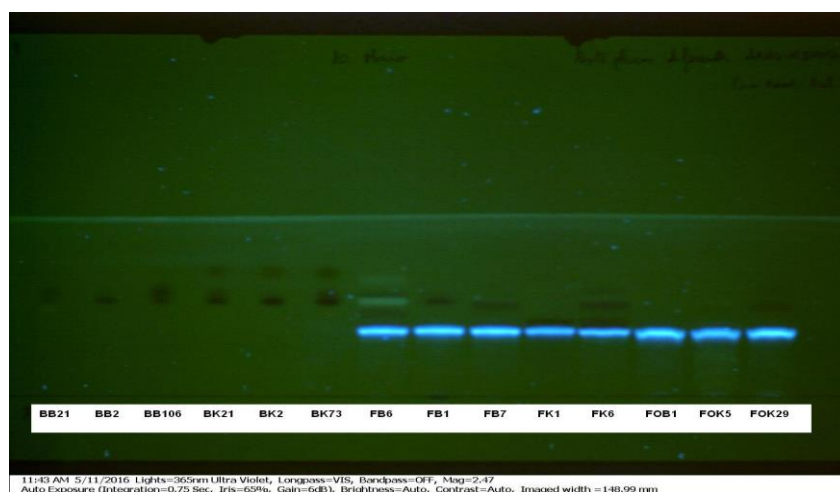


Figura C.75 - Registo da exposição a radiação UV a 365nm da análise na placa Nano-ADAMANT UV254

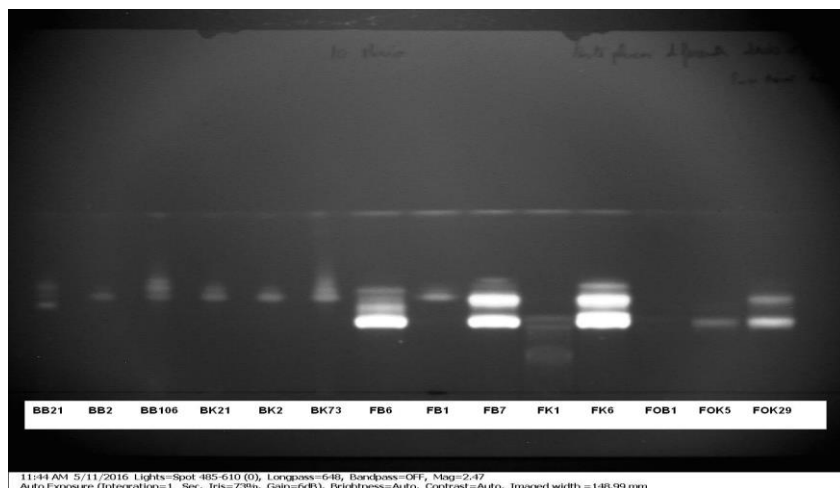


Figura C.76 - Registo da exposição a radiação IR da análise na placa Nano-ADAMANT UV254

D Informação complementar relativa aos instrumentos manuais de escrita utilizados

Tabela D.1 - Dados relativos à recolha de tinta de esferográficas de cor azul (BB)

Referência interna	Lote/referência	Número da Carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Observações
BB1	0070330129627/----- -	15 14 33 33 33 03 XS	Papelaria Solução / FCT-UNL Campus da Caparica	09-10-2014	-----
BB2	-----	50 13 33 33 33 06 VS	Armação de Pêra (Algarve)	10-12-2014	-----
BB3	-----	26 99 33 33 39 12 ME	Desconhecida	Anterior a 2014	-----
BB4	-----	Ilegível	Desconhecida	Anterior a 2014	-----
BB5	-----	Ilegível	Desconhecida	Anterior a 2014	-----
BB6	-----	Ilegível	Desconhecida	Anterior a 2014	-----
BB7	-----	24 04 33 33 33 32 VK	Desconhecida	Anterior a 2014	-----
BB8	-----	15 03 33 33 33 31 VK	Roménia	Setembro 2004	-----
BB9	-----	16 05 33 33 33 23 DM	Chamusca	27-10-2014	-----
BB21	-----	(Pentel Ø 0,7 BKL7 <F> FRANCE 14 01)	Papelaria Solução / FCT-UNL Campus da Caparica	09-10-2014	-----
BB22	-----	(Pentel BKL7 TAIWAN 99.04)	Desconhecida	Anterior a 2014	-----
BB31	-----	TC ENYES 05 2009	Desconhecida	Anterior a 2014	-----
BB32	-----	-----	Desconhecida	Anterior a 2014	-----
BB33	-----	Toppoint isso 12757-2- Germany	Desconhecida	Anterior a 2014	-----
BB34	-----	Klio eterna isso 12757-2	Desconhecida	Anterior a 2014	-----
BB35	-----	Klio eterna DIN 16554/2 bl/1	Desconhecida	Anterior a 2014	-----
BB36	-----	Klio eterna DIN 16554/2bl/1	Desconhecida	Anterior a 2014	-----
BB37	-----	Klio eterna DIN 16554/2bl/1	Desconhecida	Anterior a 2014	-----
BB38	-----	Klio eterna DIN 16554/2bl/1	Desconhecida	Anterior a 2014	-----
BB39	-----	Klio eterna DIN 16554/2bl/1	Desconhecida	Anterior a 2014	-----
BB40	-----	Carga não acessível	Tagus Park (Porto Salvo)	09-10-2014	-----

Referência interna	Lote/referência	Número da Carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Observações
BB41	43231/MF2502-4	YANYAN 03.14	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	13-10-2014	Código de barras: 5601493107631. Fabricado na China. Cód. Fornecedor: 22101
BB42	41984/MF936063-3	-----	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	13-10-2014	Código de barras: 5601493099455. Fabricado na China. Cód. Fornecedor: 22101
BB43	41984/MF936063-3	-----	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	13-10-2014	Modelo igual à amostra BB42
BB44	-----	A/02	Desconhecida	Anterior a 2014	-----
BB45	-----	10/98	Desconhecida	Anterior a 2014	-----
BB46	4045/158331	-----	Staples Portugal – Equip. Escr. SA (Vila Franca de Xira)	08-12-2014	Código de barras: 4045348963361. Fabricado na Alemanha
BB47	43231/MF2502-4	YANYAN 03.14	Continente Hipermercados S.A. (Covilhã)	07-12-2014	Código de barras: 5601493107631 Fabricado na China. Cód. Fornecedor: 22101
BB48	28268/KA 1126	6 MD	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	Entre 2012 e 2013	Código de barras: 5601493107624. Fabricado na China
BB49	-----	ERGA D/04	Tunísia	Maio 2015	-----
BB50	-----	MK4.06	Intermarché (Chamusca)	27-10-2014	-----
BB51	-----/26529	3 21 D0102	Staples Portugal – Equip. Escr. SA (Évora)	17-01-2015	-----
BB52	-----	-----	Santander Totta S.A (sucursal Porto Alto)	29-01-2015	-----
BB53	-----	Não tem	Caixa Geral de Depósitos (Sucursal Samora Correia)	04-02-2015	-----
BB54	-----	Não tem	Holanda	11-02-2015	-----
BB55	-----	SW0313	LPC (Lisboa) – Área dos Documentos	Anterior a 2015	-----
BB56	-----	09 10	LPC (Lisboa) – Área dos Documentos	Anterior a 2015	-----
BB57	-----	060 H 0102	LPC (Lisboa) – Área dos Documentos	Anterior a 2015	-----

Referência interna	Lote/referência	Número da Carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Observações
BB81	-----	Uni SA-7N JAPAN 14.04-K51	Papelaria Solução, FCT-UNL Campus da Caparica	09-10-2014	Código de barras: 4902778716960 Fabricado no Japão. Ponta de 0.7mm
BB91	3501/260898	- S- 22 14	Staples Portugal – Equip. Escr. SA (Vila Franca de Xira)	08-12-2014	Traço de 0.4mm e tinta de óleo. Fabricado na Índia. Código de barras: 3501170957219. Cód. Fornecedor: S0957210
BB101	-----	UNIVERSAL 04 01	Desconhecida	Anterior a 2014	“Corvina WH-T by UNIVERSAL Italy”
BB102	-----	79	Desconhecida	Anterior a 2014	“Corvina 51 UNIVERSAL MADE ITALY”
BB106	-----	Carga não acessível	Desconhecida	Anterior a 2014	“Made in France”
BB116	-----	MOLIN	Desconhecida	Anterior a 2014	-----
BB121	-----	Não tem	Roménia	Setembro 2004	-----
BB126	-----	01/04	Roménia	Setembro 2004	-----
BB127	-----	01/04 1	Roménia	Setembro 2004	-----
BB128	-----	01/04 1	Roménia	Setembro 2004	-----
BB131	-----	-----	Roménia	Setembro 2004	-----
BB132	-----	-----	Roménia	Setembro 2004	-----
BB136	P5605319923122/-----	EI	Papelaria Solução, FCT-UNL Campus da Caparica (Almada)	09-10-2014	-----
BB141	-----	02 (98)	LPC (Lisboa) – Área dos Documentos	Anterior a 2015	-----
BB151	-----	LINC Glycer F11 - 14	Birmânia	Fevereiro 2015	Cód. de barras: 8 904106 834830. Fabricado na Índia.
BB156	____/ 818MBL3B2	STABILO 0800 M (3 0913)	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	06-03-2015	-----
BB161	-----	RF JAPAN 99-08	Desconhecida	Anterior a 2014	Tipo de amostra: Recarga para esferográfica
BB166	-----	E8	Desconhecida	Anterior a 2014	Fabricado nos Estados Unidos da América (Made in U.S.A.). Tipo de amostra: Recarga para esferográfica

Tabela D.2 - Dados relativos à recolha de tinta de esferográficas de cor preta (BK)

Referência interna	Lote/referência	Número da Carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Observações
BK1	0070330129665/----	08 14 33 33 33 02 XS	Papelaria Solução, FCT.UNL Campus da Caparica	09-10-2014	-----
BK2	-----	35 13 33 33 33 02 XS	Armação de Pêra (Algarve)	10-12-2014	-----
BK3	-----	Ilegível	Desconhecida	Anterior a 2014	-----
BK4	-----	26 99 33 33 39 11 MH	Desconhecida	Anterior a 2014	-----
BK5	-----	06 05 33 33 33 10 VK	Desconhecida	Anterior a 2014	-----
BK6	-----	Não tem	Desconhecida	Anterior a 2014	-----
BK7	-----	23 03 33 33 33 20 VK	Roménia	Setembro de 2004	-----
BK8	-----	Carga não acessível	LPC (Lisboa) – Área dos Documentos	Anterior a 2015	-----
BK9	-----	23 14 33 33 33 01 XS	FCT.UNL, Campus da Caparica	12-02-2015	-----
BK21	-----	(Pentel Ø 0,7 <F> BKL7 FRANCE 13 12)	Papelaria Solução, FCT.UNL Campus da Caparica	09-10-2014	-----
BK22	-----	(Pentel BKL7 TAIWAN 99.03)	Desconhecida	Anterior a 2014	-----
BK23	-----	(Pentel BKL FRANCE 99.08)	Desconhecida	Anterior a 2014	-----
BK31	4045/158331	-----	Staples Portugal – Equip. Escr. SA (Vila Franca de Xira)	08-12-2014	Fabricado na Alemanha. Cód. de barras (da embalagem): 4 045348 963361 s.
BK32	43231/MF2502-4	YANYAN 0314	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	13-10-2014	Cód. de Fornecedor: 22101. Fabricado na China. Cód. de barras (da embalagem): 5 601493 107631.
BK33	43231/MF2502-4	YANYAN 0314	Continente Hipermercados S.A. (Covilhã)	07-12-2014	Cód. de Fornecedor: 22101. Fabricado na China. Cód. de barras (da embalagem): 5 601493 107631.
BK34	28268/KA 1126	6 MA	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	Entre 2012 e 2013	Fabricado na China. Cód. de barras (da embalagem): 5 601493 107624.

Referência interna	Lote/referência	Número da Carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Observações
BK35	-----	K1.13	Tagus Park (Porto Salvo)	09-10-2014	-----
BK36	-----	Carga não acessível	Chamusca	27-10-2014	-----
BK37	-----	Não tem	Caxias	17-10-2014	-----
BK38	-----	-----	LPC (Lisboa) – Área dos Documentos	Anterior a 2015	-----
BK39	-----	Prostar 0806	Pequim (China)	Anterior a 2014	-----
BK40	-----	Prostar 0306	Desconhecida	Anterior a 2014	-----
BK41	____/ AA935B-3B	PX-6KA	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	Entre 2012 e 2013	-----
BK42	-----	A14	Crédito Agrícola (sucursal em Samora Correia)	04-02-2015	-----
BK43	-----	MX 3.10	Novo Banco (sucursal em Samora Correia)	04-02-2015	-----
BK44	-----	TK 2-14	Banco Português de Investimento (sucursal em Samora Correia)	04-02-2015	-----
BK45	-----	PX-11-M-H	Caixa Geral de Depósitos (sucursal em Samora Correia)	04-02-2015	-----
BK46	-----	000 11	Caixa Geral de Depósitos (sucursal em Samora Correia)	04-02-2015	-----
BK47	-----	060 H 0102	LPC (Lisboa) – Área dos Documentos	Anterior a 2014	-----
BK71	-----	PX 6.E.B	LPC (Lisboa) – Área dos Documentos	Anterior a 2015	-----
BK72	-----	MAG.98	Desconhecida	Anterior a 2014	-----
BK73	-----	PX – 2.N.S	Santander Totta (sucursal em Samora Correia)	04-02-2015	-----
BK81	-----	M 6 D1	Desconhecida	Anterior a 2014	-----
BK82	3501 / 260919	L-S- 0214	Staples Portugal – Equip. Escr. SA (Vila Franca de Xira)	08-12-2014	-----
BK83		Carga não acessível	LPC (Lisboa) – Área dos Documentos	Anterior a 2014	-----
BK91	-----	Não tem	Desconhecida	Anterior a 2014	-----

Referência interna	Lote/referência	Número da Carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Observações
BK92	-----	Não tem	Chamusca	27-10-2014	-----
BK101	-----	Não tem	Desconhecida	Anterior a 2014	-----
BK106	-----	FD	Papelaria Solução, FCT.UNL Campus da Caparica	09-10-2014	-----
BK111	-----	-----	Roménia	Setembro de 2004	-----
BK112	-----	-----	Roménia	Setembro de 2004	-----
BK116	-----	UNIVERSAL Ø 0,7 T.C.	Desconhecida	Anterior a 2014	-----
BK121	-----	EJ	Millennium bcp (sucursal em Entrecampos – Lisboa)	03-02-2015	-----
BK122	-----	Não tem	Millennium bcp (sucursal em Samora Correia)	04-02-2015	-----
BK126	-----	04 08.13	BIC (sucursal em Samora Correia)	04-02-2015	-----
BK131	-----	D8 13 H	Montepio (sucursal em Samora Correia)	04-02-2015	-----
BK136	-----	Uni SA-7N JAPAN 13.10 – K05	Papelaria Solução, FCT.UNL Campus da Caparica	09-10-2014	Cód. de barras: 49 02778 716953 Fabricado no Japão. Ponta de 0,7mm.
BK137	-----	SA-7. H 98.03-K02	Desconhecida	Anterior a 2014	-----
BK146	-----	DIN 16 554/2	Desconhecida	Anterior a 2014	Fabricado no Reino Unido (Made in U.K.). Tipo de amostra: Recarga para esferográfica.
BK151	-----	G8	Desconhecida	Anterior a 2014	Tipo de amostra: Recarga para esferográfica.
BK156	-----	RF JAPAN 99-05	Desconhecida	Anterior a 2014	Fabricado na Suíça (Made in SWISS). Tipo de amostra: Recarga para esferográfica.
BK161	-----	Não tem	Desconhecida	Anterior a 2014	Tipo de amostra: Recarga para esferográfica. Cód. que se encontra na recarga: cod:00132.
BK166	-----	B111	LPC (Lisboa) – Área dos Documentos	Anterior a 2014	-----
BK171	-----	Carga não acessível	LPC (Lisboa) – Área dos Documentos	Anterior a 2014	-----

BK176	/PR4	JI B# 39 R 2/12	LPC (Lisboa) – Área dos Documentos	Anterior a 2014	Boulder City, NY 89005 U.S.A. e www.spacepen.com . Tipo de amostra: Recarga para esferográfica.
-------	------	-----------------	------------------------------------	-----------------	---

Tabela D.3 - Dados relativos à recolha de tinta de canetas de gel e rollerball de cor azul (LB)

Referência interna	Lote/referência	Número da Carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Observações
LB1	-----	SW86 3413 S7M	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	13-10-2015	Ponta de 0,7mm. Fabricado no Vietname. Cód. de barras: 0070330191990. Cód. de (barras da embalagem): 0 07330 318779.
LB11	-----	Pentel Ø 0,8 KF8 JAPAN 9C	Desconhecida	Anterior a 2014	Cód. de barras: 3 474377 920020. “Pentel JAPAN-> B18”
LB21	27880/zw-1201	GRASP GEL 0.7 R12	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	13-10-2015	Cód. de barras: 50601493 152389. Cód. de fornecedor: 22099. Fabricado na China.
LB22	38010/GA101202-AC	13.06	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	13-10-2015	Cód. de barras (da embalagem): 5 601493 107686. Cód. de fornecedor: 22100. Fabricado na China.
LB23	-----	-----	Lidl (Chamusca)	27-10-2014	Caneta de tinta gel.
LB24	-----	-----	Lidl (Chamusca)	27-10-2014	Caneta de tinta gel.
LB25	-----	-----	Lidl (Chamusca)	27-10-2014	Caneta de tinta gel com brilhantes.
LB26	-----	-----	Lidl (Chamusca)	27-10-2014	Caneta de tinta gel com brilhantes.
LB27	-----	Carga não acessível	Lidl (Chamusca)	Agosto 2014	Caneta de tinta líquida.
LB41	-----	Carga não acessível	Desconhecida	Anterior a 2014	“JAPAN”
LB51	-----	Carga não acessível	Desconhecida	Anterior a 2014	“JAPAN”
LB61	-----	Carga não acessível	Desconhecida	Anterior a 2014	Cód. de barras: 4 902778 553459. Fabricado no Japão. É uma <i>Rollerball</i> pen, à prova de água (waterproof)
LB62	-----	UMR-5 JAPAN 99.10-k204	Desconhecida	Anterior a 2014	-----

Referência interna	Lote/referência	Número da Carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Observações
LB63	-----	uni-ball Signo UMR-87 JAPAN 14.04-K304	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	13-10-2014	Cód. de barras: 49 02778 017616. Cód. de barras (na embalagem): 5 605319 207796. ID:KBA03629851585. É uma <i>Rollerball</i> com tinta pigmentada (tinta em gel de secagem rápida); com uma esfera de 0,7mm e um traço médio de 0,4mm. Fabricado no Japão. Distribuidor: Reymon, Lda (www.reymon.pt). Esta tinta é considerada uma “SUPER INK” ou seja é à prova de fraudes, não desaparece quando imersa em água, acetona, glicerina, lixívia e outros químicos usados pelos falsificadores. www.uniball.com
LB64	-----	Carga não acessível	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	13-10-2014	Cód. de barras: 49 02778 913772. Cód. de barras (na embalagem): 5 605319 150023. É uma <i>Rollerball</i> com tinta líquida, tem uma esfera com 0,7mm e um traço fino de 0,3mm. Fabricado no Japão. Distribuidor: Reymon, Lda (www.reymon.pt). Tem um sistema “UNI-FLOW SYSTEM”. a sua tinta é resistente e à prova de água. É considerada uma “SUPER INK” ou seja é à prova de fraudes. Para mais informações: www.uniball.com
LB65	-----	uni-ball Signo UMR-5 JAPAN 12.09-K102	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	13-10-2014	Cód. de barras: 49 02778 805114. Cód. de barras (na embalagem): 5 605319 120026. A sua tinta é

					pigmentada e em gel, à prova de água. Tem uma esfera de 0,5mm e um traço de 0,3mm. Fabricado no Japão. Distribuidor: Reymon, Lda (www.reymon.pt). www.uniball.com
LB71	-----	8LD	Desconhecida	Anterior a 2014	Código de barras: 50111066204. Fabricado no Reino Unido. Tipo de amostra: recarga rollerball

Tabela D.4 - Dados relativos à recolha de tinta de canetas de gel e rollerball de cor preta (LK)

Referência interna	Lote/referência	Número da Carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Observações
LK1	-----	SW86 3213 S7M	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	13-10-2014	Tem uma ponta de 0,7mm. Fabricado no Vietnam. Cód. de barras: 0070330191983. Cód. de (barras na embalagem): 0 070330 318779.
LK11	27880/zw-1201	Pentel Ø 0,6 KF6 JAPAN 7H	Desconhecida	Anterior a 2014	Tem uma esfera com 0,6mm. “Pentel JAPAN 2”.
LK21	38010/GA101202-AC	GRASP GEL 0.7 R12	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	13-10-2014	Cód. de barras: 5 601493 152389. Cód. de fornecedor: 22099. Fabricado na China.
LK22	-----	13,06	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	13-10-2014	Cód. de barras: 5 601493 107686. Cód. de fornecedor: 22100. Fabricado na China.
LK23	-----	-----	Lidl (Chamusca)	27-10-2014	Caneta de tinta gel
LK24	-----	-----	Lidl (Chamusca)	27-10-2014	Caneta de tinta gel com brilhantes.
LK25	-----	Carga não acessível	Lidl (Chamusca)	Agosto 2014	Caneta de tinta líquida
LK41	-----	STAEDLER GEL ROLLER REFILL 465 50	Desconhecida	Anterior a 2014	-----
LK51	-----	ZEBRA J 98.05	Desconhecida	Anterior a 2014	-----
LK61	-----	Carga não acessível	Desconhecida	Anterior a 2014	“JAPAN”.

LK71	-----	Carga não acessível	Desconhecida	Anterior a 2014	Cód. de barras: 4 902778 553442. É uma <i>Rollerball</i> à prova de água (Waterproof).
LK72	-----	UMR-5 JAPAN 98.07-k132	Desconhecida	Anterior a 2014	-----
LK73	-----	-----	Desconhecida	Anterior a 2014	Cód. de barras: 49 02778 913949. Fabricado no Japão. A sua tinta é resistente e à prova de água.
LK74	-----	uni-ball Signo UMR-87 JAPAN 13.11-K203	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	13-10-2014	Cód. de barras: 49 02778 017609. Cód. de barras (da embalagem): 5 605319 207796. ID:KAA01399025702. É uma <i>Rollerball</i> com tinta pigmentada (tinta em gel de secagem rápida); com uma esfera de 0,7mm e um traço de 0,4mm. Fabricado no Japão. Distribuidor: Reymon, Lda (www.reymon.pt). A sua tinta é considerada como uma “SUPER INK” ou seja é à prova de fraudes. www.uniball.com
LK75	-----	-----	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	13-10-2014	Cód. de barras: 49 02778 913765. Cód. de barras (na embalagem): 5 605319 150047. É uma <i>Rollerball</i> com tinta líquida, tem uma esfera com 0,5mm e um traço fino de 0,3mm. Fabricado no Japão. Distribuidor: Reymon, Lda (www.reymon.pt). Tem um sistema “UNI-FLOW SYSTEM”. A sua tinta é resistente e à prova de água. É considerada uma “SUPER INK” ou seja é à prova de fraudes. www.uniball.com
LK76	-----	uni-ball Signo UMR-5 JAPAN 14.04-K101	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	13-10-2014	Cód. de barras: 49 02778 805107. Cód. de barras (da embalagem): 5 605319 120040. A sua tinta é pigmentada e em gel à prova de água. Tem uma esfera de 0,5mm

					e um traço de 0,3mm. Fabricado no Japão. Distribuidor: Reymon, Lda. www.uniball.com
LK81	-----	8MA	Desconhecida	Anterior a 2014	17-03-20155 011247 066211. Fabricado no Reino Unido (Made in U.K.). Tipo de amostra: Recarga <i>Rollerball</i> .

Tabela D.5 - Dados relativos à recolha de tinta de canetas de ponta de feltro de cor azul (FB)

Referência interna	Lote/referência	Número da Carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Observações
FB1	-----	-----	Desconhecida	17-03-2015	-----
FB6	-----	-----	Desconhecida	17-03-2015	-----
FB7	8008/518063	Carga não acessível	Staples Portugal – Equip. Escr. SA (Vila Franca de Xira)	18-03-2015	Cód. de barras (da embalagem): 8 008285 310342. É do tipo Marcador fineliner com uma ponta de fibra (Nylon) de 1mm, e traço de 0,8mm. A sua tinta é à base de água, não trespassa o papel. Referência do fornecedor segundo a embalagem: 501911026. Fabricado no México.
FB11	-----	-----	Desconhecida	17-03-2015	-----
FB16	43231/SC0719-4	Carga não acessível	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	18-03-2015	Cód. de barras (da embalagem): 5 601493 151177. Cód. de fornecedor: 22101. Fabricado na China.

Tabela D.6 - Dados relativos à recolha de tinta de canetas de tinta líquida com ponta de feltro de cor preta (FK)

Referência interna	Lote/referência	Número da Carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Observações
FK1	8008/550303	Carga não acessível	Staples Portugal – Equip. Escr. SA (Vila Franca de Xira)	08-12-2014	Cód. de barras (da embalagem): 8 008285 310144. É do tipo Marcador fineliner com uma ponta de fibra (Nylon) de 1mm, e traço de 0,8mm. A sua tinta é à base de água, não trespassa o papel. Referência do fornecedor segundo a embalagem: 50190986. Fabricado no México.
FK6	-----	Carga não acessível	Tagus Park – (Porto Salvo)	09-10-2014	-----
FK7	43231/SC0719-4	Carga não acessível	Continente Hipermercados S.A. (Porto Alto)	13-10-2014	Cód. de barras (da embalagem): 5 601493 151177. Cód. de fornecedor: 22101. Fabricado na China.
FK8	-----	Carga não acessível	Tagus Park – (Porto Salvo)	09-10-2014	Cód. de barras: 8 001237 810273. Fabricado em Itália (Mondial LUS S.p.A. Milano). Amostra com ponta de fibra (1mm) e tinta à base de água.
FK11	35011/23466	Carga não acessível	Staples Portugal – Equip. Escr. SA (Vila Franca de Xira)	08-12-2014	É do tipo Marcador fineliner com ponta de feltro com tinta pigmentada e traço de 0,5mm. Referência de fornecedor: 5 0814840. Fabricado na China. Cód. de barras: 3 501170 814772. A tinta é resistente à luz e à água.

Tabela D.7 - Dados relativos à recolha de tinta para canetas de tinta permanente de cor azul (FOB)

Referência interna	Lote/referência	Número da Carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Observações
FOB1	-----	-----	Lisboa	Março de 2015	Cód. de barras (da embalagem do frasco): 6 940328 702023. Fabricado em Shanghai. ISO9001:2008
FOB5	-----	-----	Alemanha	2012	Cód. de barras do frasco de tinta: 4 012700 329448. Produzido na Alemanha, fabricado em R.F.A. (República Federal da Alemanha)

Tabela D.8 - Dados relativos à recolha de tinta para canetas de tinta permanente de cor preta (FOK)

Referência interna	Lote/referência	Número da Carga	Origem de Aquisição	Data de aquisição	Observações
FOK1	-----	-----	Lisboa	Março de 2015	Cód. de barras (da embalagem do frasco): 6 940328 702047. Fabricado em Shanghai. ISO9001:2008
FOK5	-----	-----	Lisboa	2001	Cód. de barras (da embalagem do frasco): 4 014519089315. Fabricado na Alemanha.
FOK6	-----	-----	LPC (Lisboa) – Área dos Documentos	Anterior a 2014	-----
FOK9	-----	-----	Lisboa	2001	Cód. de barras (da embalagem do frasco): 5 011247 021661. Fabricado em Inglaterra. Volume do frasco: 2fl oz aprox 57 cm ³
FOK13	-----	-----	Lisboa	2001	Cód. de barras (da embalagem do frasco): 3 034325 106199. Fabricado na França (Paris).
FOK17	-----/89055	-----	Lisboa	Indeterminada	Cód. de barras (da embalagem do frasco): 0 73228 00181 4. Fabricado na Alemanha.

FOK21	-----	-----	Lisboa	Indeterminada	-----
FOK25	-----/39100	-----	Lisboa	2010	Cód. de barras (da embalagem do frasco): 4 017941 125699. Frasco de 50ml. Fabricado na Alemanha. No folheto que vem dentro da embalagem retira-se as seguintes informações: Ident. No.32442; Mont Blanc 11/98
FOK29	-----	-----	Alemanha	2012	Cód. de barras (do frasco): 4 012700 329523. Produzido na Alemanha, fabricado em R.F.A. (República Federal da Alemanha)
FOK30	-----	-----	Indeterminada	Indeterminada	Fabricado na Alemanha. Garrafa de um litro (1l. aprox 36FLOZ)